



TECHNISCHE UNIVERSITÄT ILMENAU
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Masterarbeit

Untersuchung der Eigenschaften von gesputterten ZnO:Al-Schichten auf flexiblem Glas

vorgelegt von: Jasper Westphalen

eingereicht am: 01.09.2015

Studiengang: Regenerative Energietechnik

Spezialisierungsrichtung: Photovoltaik

Anfertigung: Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik,
Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP

Beschichtung Flachssubstrate

Verantwortliche Professorin: Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein

Wissenschaftliche Betreuerin: Dr. Manuela Junghähnel

Wissenschaftliche Betreuerin: M.Sc. Stephanie Weller

Erstgutachterin: Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein

Zweitgutachterin: Dr. Manuela Junghähnel

URN: urn:nbn:de:gbv:ilm1-2015200210

Kurzfassung

Ultra-dünnes Glas ist eine neue Art eines transparenten und flexiblen Substratmaterials. Es handelt sich dabei um Glas mit einer Dicke unter $200\text{ }\mu\text{m}$. Durch die vielen vorteilhaften Eigenschaften, wie zum Beispiel die sehr gute Barriere gegen Wasser und Sauerstoff und die Temperaturstabilität bis $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ergeben sich neue Möglichkeiten in den Arbeitsgebieten der transparenten Elektronik, der Displaytechnik und innerhalb der Photovoltaik. In diesen Bereichen werden transparent leitfähige Oxidschichten (TCO) für unterschiedliche Funktionalschichten verwendet. Aluminium dotiertes Zinkoxid ZnO:Al wird bereits in einigen Bauelementen als Alternative zum teureren Indium dotierten Zinnoxid (ITO) verwendet. In der vorgelegten Masterarbeit sollen die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften von gesputterten ZnO:Al -Schichten auf ultra-dünnes Glas in Abhängigkeit der Prozessparameter untersucht werden.

Abstract

Ultra-thin glass is a new type of transparent and flexible substrate material. It is a glass with a thickness less than $200\text{ }\mu\text{m}$. The many advantageous properties, such as the excellent barrier to water and oxygen and the temperature stability up to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ open up new possibilities for transparent electronics, display technology and in photovoltaics. Transparent conductive oxide (TCO) can be used for different functional layers for these topics. As an alternative to expensive indium doped tin oxide (ITO) aluminum-doped zinc oxide ZnO:Al is already used in some devices. In this thesis, the mechanical, optical and electrical properties of ZnO:Al layers sputtered on ultra-thin glass are analyzed with varying parameters.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Transparente leitfähige Oxide	3
2.2	Zinkoxid	3
2.2.1	Kristallstruktur	3
2.2.2	Elektrische Eigenschaften	4
2.2.3	Optische Eigenschaften	5
2.3	Schichterzeugung durch Magnetron Sputtern	7
2.4	Ultra-dünne Gläser	8
2.5	Nachbehandlung durch Blitzlampentemperung	13
3	Experimentelles	17
3.1	Substrate	17
3.2	Schichtabscheidung	17
3.3	Blitzlampentemperung	19
3.4	Schichtcharakterisierung	19
3.4.1	Schichtdickenmessung	19
3.4.2	Schichtwiderstandsmessung	20
3.4.3	Optische Charakterisierung	20
3.4.4	Hall-Messung	21
4	Auswertung	23
4.1	Biegung der UTG-Substrate	23
4.2	Optische Eigenschaften	26
4.2.1	Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten vor der thermischen Nach- behandlung	26
4.2.2	Einfluss der Nachbehandlung auf die Schicht	28
4.2.3	Optische Modellierung	34

4.3	Elektrische Eigenschaften	37
4.3.1	Schichtwiderstand	37
4.3.2	Ergebnisse der Hall-Messungen	40
5	Zusammenfassung und Ausblick	43
	Abkürzungsverzeichnis	45
	Abbildungsverzeichnis	47
	Tabellenverzeichnis	49
	Literaturverzeichnis	51
	Selbstständigkeitserklärung	59

1 Einleitung

Ziel der Forschung an Solarzellen ist die Verbesserung der Effizienz, die Verlängerung der Lebensdauer und die Minimierung der Herstellungskosten. Um diese Ziele zu erreichen werden die verwendeten Materialien, der Aufbau der Solarzelle und die Verkapselung untersucht. Eine wichtige Aufgabe im Aufbau der Solarzelle spielt der transparente Vorderseitenkontakt. Dieser muss das einfallende Licht verlustfrei durchlassen und den erzeugten Fotostrom aus der Solarzelle abtransportieren. Dazu werden Transparente, elektrisch leitfähige Oxide (TCO) verwendet. Die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten sind ausschlaggebend für die Effizienz der Solarzelle [2]. TCOs sind ebenfalls Bestandteile in Bauelementen wie Leuchtdioden, Displays und verschiedener Art von transparenter Elektronik [5]. Sie besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit und einen hohen Transmissionsgrad im sichtbaren Wellenlängenbereich (VIS). Um die Eigenschaften der hergestellten TCO-Schichten zu verbessern, ist eine thermische Nachbehandlung notwendig. Neben den zeitaufwendigen Methoden, wie zum Beispiel das Heizen im Vakuum, gibt es auch Kurzzeit-Tempermethoden, wie die Blitzlampentemperung im Millisekunden-Bereich. Hierbei wird ein hochenergetischer Blitz gezündet, um die Schicht kurzzeitig aufzuheizen. Vorteile liegen in der kürzeren Prozesszeit, der Möglichkeit zur Integration in Inlineprozesse und in der potentiell geringeren thermischen Belastung der Substrate.

Neben den verwendeten Materialien, hat das verwendete Substrat einen großen Einfluss auf die Effizienz der Bauelemente. Seit einigen Jahren gibt es ein wachsendes Interesse an flexibler Elektronik, welche auf flexible Substrate aufgebracht wird. Flexible Substrate werden durch die Rolle-zu-Rolle Beschichtungstechnologie sehr effizient beschichtet. Aufgrund ihres geringeren Gewichtes lassen sich - im Vergleich zu Glassubstraten - die Aufwendungen für den Transport reduzieren. Folien aus Kunststoff haben den Nachteil, dass sie nicht bei hohen Temperaturen verwendet werden können und eine besonders raue Oberflächenbeschaffenheit besitzen. Daher können auf Kunststofffolien abgeschiedene TCOs nicht die benötigte Leitfähigkeit für bestimmte Bauelemente erzielen. Ein weiterer Nachteil ist die schlechte Barriere für Wasserdampf und Sauerstoff, wodurch es zu Degradation in den Bauelementen kommt.

Ein neue Art flexibler Substrate sind ultra-dünne Gläser (englisch ultra thin glass kurz UTG) mit Dicken unter $200\text{ }\mu\text{m}$. Diese besitzen die Vorteile von Glas, wie zum Beispiel eine geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf und Sauerstoff, eine hohe Transparenz im UV Bereich und eine hohe chemische sowie thermische Stabilität.

Fragestellung der Untersuchung

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde Aluminium dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) in einer Magnetronsputteranlage von keramischen Targets auf UTG-Substrate abgeschieden. Im Vordergrund stand die Untersuchung der mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften. Mit verschiedenen Analysemethoden wurden die Eigenschaften der ZnO:Al -Schichten bestimmt. Durch Änderung der Prozessparameter beim Sputtern sollte der Einfluss auf die Eigenschaften betrachtet werden. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit beschäftigte sich mit der Blitzlampentemperung als Nachbehandlungsmethode der ZnO:Al -Schichten.

In der vorliegenden Masterarbeit sollen Lösungsmöglichkeiten auf die folgenden Fragen erarbeitet werden:

- Welche Auswirkungen hat die gewählte Sputterleistung auf die Biegung des Substrates?
- Kann durch die einfache Messung der Biegung eines Dünnglas-Schichtverbundes die mechanische Spannung in der Schicht bestimmt werden?
- Welchen Einfluss hat die Sputterleistung auf die Eigenschaften der ZnO:Al -Schichten?
- Hat das Substrat beim Sputtern einen Einfluss auf die Eigenschaften der ZnO:Al -Schichten?
- Welche Auswirkungen hat die Blitzlampentemperung auf die Eigenschaften der ZnO:Al -Schichten?

2 Grundlagen

2.1 Transparente leitfähige Oxide

Unter dem Begriff der TCOs werden Materialien zusammengefasst, welche die Eigenschaften besitzen, im sichtbaren Licht transparent zu sein und einen geringen elektrischen Widerstand haben. Die Transparenz im sichtbaren Spektralbereich kommt auf Grund der großen Bandlücke der halbleitenden Materialien zustande. Durch geeignete Dotierung weisen die Materialien unterschiedliche elektrische Eigenschaften auf, die von isolierend bis nahezu metallisch leitfähig reichen. Einen Überblick über die Eigenschaften transparenter und leitfähiger Oxide geben die Übersichtsartikel von Chopra et al. [5] und Stadler [35]. Die wichtigsten und am meisten verwendeten Oxide sind Zinn, Zink und Titan. Sie werden sowohl als reines Material als auch in Verbindung mit anderen Materialien benutzt. Die TCOs werden beispielsweise als transparenter Frontkontakt bei Solarzellen oder Flachbildschirmen verwendet. ZnO:Al wird in Dünnschichtsolarzellen als Frontkontakt genutzt [27].

2.2 Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist neben Indiumoxid und Titanoxid eines der meist verwendeten Materialien für TCO-Schichten. In der Fachliteratur findet man sehr umfangreiche Beschreibungen der Materialeigenschaften, zum Beispiel von Ellmer [10] und Ginley [16]. Im Folgenden soll kurz auf die wesentlichen Eigenschaften von ZnO und ZnO:Al eingegangen werden.

2.2.1 Kristallstruktur

ZnO ist eine Verbindung aus Zink und Sauerstoff, die hauptsächlich in der Wurtzitstruktur auskristallisiert. Abb. 2.1 zeigt die aus zwei überlagerten Hexagonalgittern bestehende Kristallstruktur. Jedes Atom besitzt vier Nachbarn. Das Kristallgitter kann man als eine Abfolge von Doppelschichten beschreiben. Dabei besteht eine Doppel-

schicht jeweils aus einer Lage Zinkatomen und einer Lage Sauerstoffatomen. Jedes Atom einer Sorte ist innerhalb einer Doppelschicht an drei verschiedene Atome der anderen Sorte gebunden. Die Doppelschichten besitzen untereinander nur eine Bindung pro Atom. Bei Raumtemperatur werden die Gitterparameter a und c mit 0.325 nm und 0.521 nm angegeben. Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 5.6 g/cm^3 [10], [16], [17], [19].

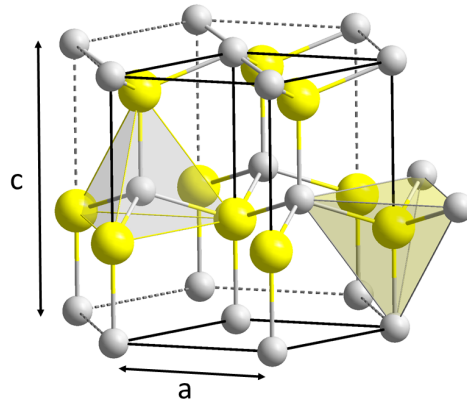


Abbildung 2.1: Wurtzitstruktur von Zinkoxid, gelb Sauerstoff, grau Zink.

2.2.2 Elektrische Eigenschaften

ZnO ist aus Elementen der II. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems zusammengesetzt. ZnO besitzt einen direkten Bandübergang von der Valenzbandkante zur Leitungsbandkante mit 3.4 eV [10] [16]. Die effektive Ladungsträgerdichte im Leitungsband beträgt bei Raumtemperatur $3.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [9]. Für gute elektrische Eigenschaften muss die Anzahl von freien Ladungsträgern im Leitungsband erhöht werden. Eine Möglichkeit ist die Dotierung. Dabei wird durch Einbringen von Fremdatomen in das Kristallgitter die elektronische Struktur des Materials verändert. Fremdatome, die ein Elektron mehr aufweisen als das Grundmaterial, führen zu elektronleitenden Materialien (n-leitend). Besitzt das zusätzlich eingebaute Element ein Elektron weniger, so kommt es zu löcherleitendem Material (p-leitend). Weitere Erklärungen hierzu sind im „Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology“ zu finden [25]. ZnO wird am häufigsten mit Aluminium oder Gallium dotiert. Da Aluminium ein freies Elektron in das Kristallgitter bringt, ist das ZnO:Al ein n-leitendes Material.

Der Ladungsträgertransport in ZnO wird durch verschiedene Mechanismen gestört, zum Beispiel Streuung am Gitter oder Korngrenzen. Einen Überblick zu den auftretenden Mechanismen gibt das „Handbook of Transparent Conductors“ [16]. Beim Sputtern

mit Raumtemperatur entstehen polykristalline Schichten [18]. Diese setzen sich aus vielen einzelnen Körnern zusammen. Die zwischen den Körnern entstandenen Korngrenzen bilden für Ladungsträger eine Barriere und behindern somit den Transport.

2.2.3 Optische Eigenschaften

Durch die Bandlücke von 3.4 eV ist ZnO:Al im sichtbaren Licht (VIS) bis in den nahen infraroten (IR) Wellenlängenbereich transparent. Abb. 2.2 zeigt den Verlauf der Transmission, der Reflexion und der Absorption einer 1000 nm dicken ZnO:Al-Schicht. Die Kurven im Diagramm lassen sich in drei Wellenlängenbereiche einteilen, in denen das Verhalten durch verschiedene Wechselwirkungen zwischen Licht und Material beeinflusst wird.

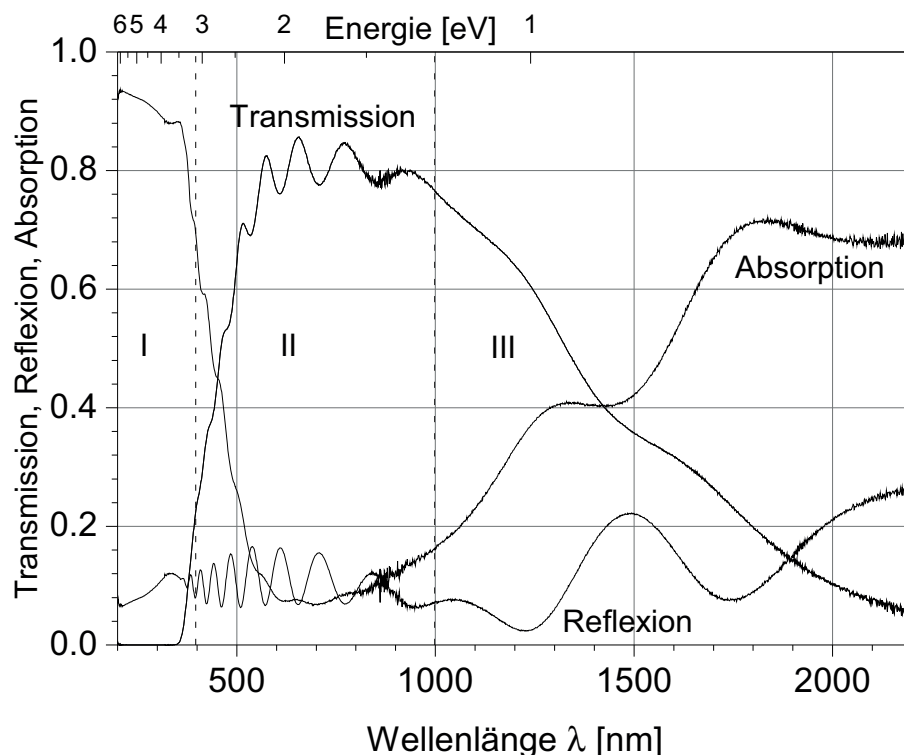


Abbildung 2.2: Einteilung der Transmissions-, Reflexions- und Absorptionsspektren einer 1000 nm dicken ZnO:Al-Schicht in drei Bereiche im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 2000 nm.

Bereich I: Bis zu einer Wellenlänge zwischen $\lambda = 300 - 400$ nm kommt es zur Ab-

sorption des einfallenden Lichtes. Die Energie der Photonen reicht aus, um Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben. Die Absorptionskante entspricht bei undotiertem Material der Bandlücke E_0 in Abb. 2.3 a. Da ZnO:Al eine Bandlücke von 3.4 eV besitzt, liegt die Kante der Absorption im UV-Bereich.

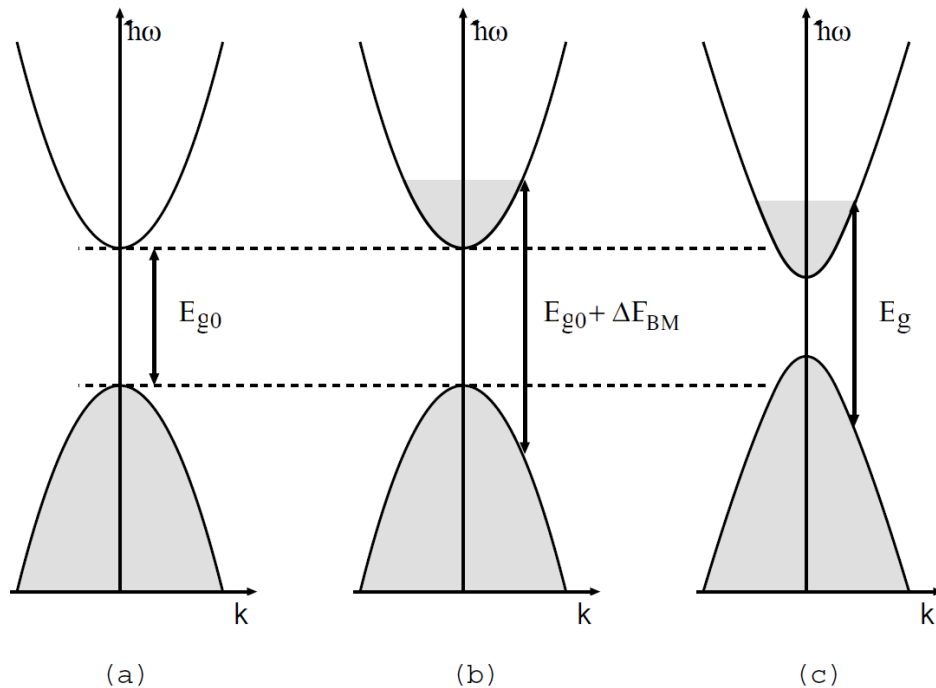


Abbildung 2.3: Darstellung der Vergrößerung und Verkleinerung der Bandlücke einer parabolischen Bandstruktur: a) undotierter Halbleiter, b) entarteter n-dotierter Halbleiter mit besetzten Zuständen im Leitungsband und vergrößerte Bandlücke durch Burstein-Moss-Verschiebung, c) durch Vielteilcheneffekte verkleinerte Bandlücke. [17]

Die Größe der Bandlücke wird bei Dotierung von zwei Effekten beeinflusst. Austauschwechselwirkungen der Elektronen und Wechselwirkungen zwischen Dotieratomen und freien Elektronen bewirken eine Verkleinerung der Bandlücke. Dagegen beschreibt die Burstein-Moss-Verschiebung den Effekt der Vergrößerung der Bandlücke aufgrund steigender Ladungsträgeranzahl [4], [22]. Die Ursache ist, dass im entarteten n-dotierten Halbleiter auch besetzte Zustände im Leitungsband zu finden sind (Abb. 2.3 b). Durch das Pauli-Prinzip, bei dem ein Zustand nur einmal besetzt werden kann, können bereits besetzte Zustände nicht durch angeregte Elektronen doppelt besetzt werden. Daher müssen die Elektronen in Zustände angeregt werden, welche über den bereits besetzten Zuständen liegen. In der Transmissionskurve wird die Vergrößerung der optischen Bandlücke deutlich durch eine Verschiebung des Anstieges zu kleineren Wellenlängen. In Abb. 2.3 c ist die resultierende Bandstruktur dargestellt [17], [19], [31].

Bereich II: Ab einer Wellenlänge zwischen $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ nimmt die Transmission schlagartig zu. Die Energie der Photonen reicht nicht mehr aus, um Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben; das einfallende Licht wird nicht mehr absorbiert. Bis zu einer Wellenlänge um 1000 nm bleibt die Transmission hoch. Bei dickeren Schichten sind in diesem Bereich Interferenzen in der Transmissions- und Reflexionskurve zu sehen.

Bereich III: Die Absorption steigt im NIR mit größer werdender Wellenlänge an. Die freien Ladungsträger können dem wechselnden \vec{E} -Feld der elektromagnetischen Strahlung folgen. Bei Ladungsträgerkonzentrationen $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ können die Elektronen wie bei Metallen näherungsweise als ein freies Elektronengas angesehen werden [5]. Man bezeichnet den Übergang vom transparenten sichtbaren Bereich zum NIR mit sinkender Transmission als Plasmakante. Die sogenannte Plasmawellenlänge λ_p beschreibt die Resonanz des freien Elektronengases mit der einfallenden elektromagnetischen Strahlung [17].

2.3 Schichterzeugung durch Magnetron Sputtern

Zur Herstellung von TCO-Schichten kommen zahlreiche verschiedene Verfahren in Industrie und Forschung zum Einsatz. Hier bei sind die wichtigsten Verfahren die chemische Gasphasen-Abscheidung (Chemical Vapour Deposition (CVD)), die Sprühpyrolyse, das Verdampfen, das Sputtern, Physical Vapour Deposition (PVD), oder das Abscheiden aus einer Lösung zu nennen. Einen Überblick zu Beschichtungstechniken geben die Arbeiten von Chopra et al. [5], Ellmer [10] und Liu et al. [20]. In dieser Masterarbeit werden die ZnO:Al-Schichten ausschließlich durch das Magnetronsputtern hergestellt.

Die wesentlichen Vorgänge für den Sputterprozess sind in Abb. 2.4 zusammengefasst dargestellt: Zwischen zwei Kondensatorplatten wird ein elektrisches Feld \vec{E} angelegt. Im Zwischenraum befindet sich das Prozessgas, bei geeignetem Druck kommt es zum Zünden eines Plasmas. Als Gas dient meist das inerte Edelgas Argon. Im Plasma befinden sich Ionen und Neutralteilchen des Prozessgases sowie Elektronen. Die geladenen Teilchen werden durch die anliegenden Potentiale zu den Elektroden hin beschleunigt; auf ihrem Weg kommt es zu Wechselwirkung (WW) und es werden weitere Neutralteilchen ionisiert. Der Weg, den ein geladenes Teilchen zwischen den WW zurücklegt, wird als mittlere freie Weglänge bezeichnet. Die Ionen werden zur Kathode hin be-

schleunigt, schlagen auf das Target auf und geben ihre Energie ab. Durch die hohe, lokal eingebrachte Energie kommt es zum Herauslösen von Material aus dem Target. Das zerstäubte Targetmaterial (in der Grafik mit “T” bezeichnet) gelangt aufgrund seiner kinetischen Energie bis zum Substrat, welches sich vor der Anode befindet. Dort kondensiert das gesputterte Material und eine Schicht beginnt zu wachsen.

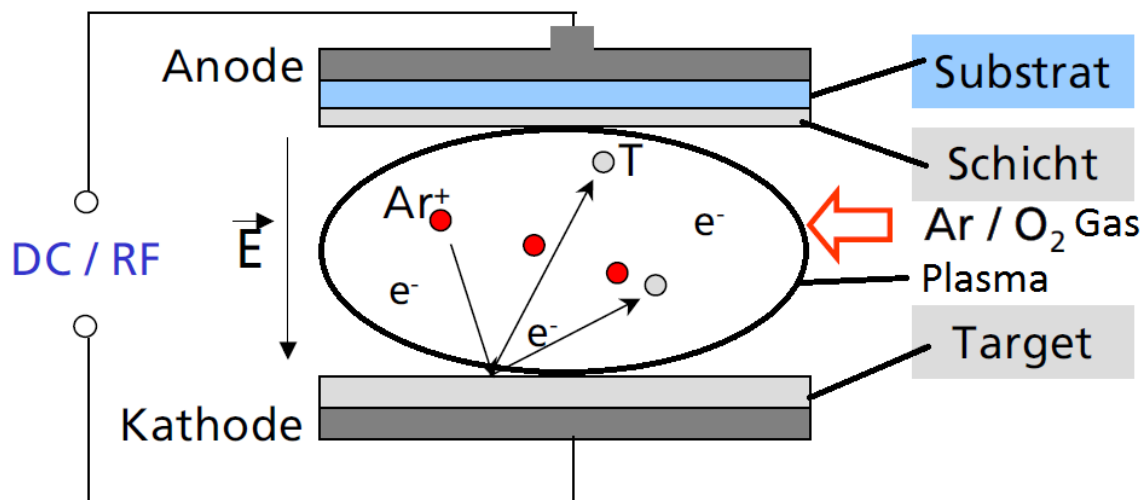


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Sputterprozesses mit allen notwendigen Bestandteilen und den wesentlichen Vorgängen.

2.4 Ultra-dünne Gläser

In der vorliegenden Untersuchung wurden Schichten auf ultra-dünnes Glas Ultra-Thin Glass (UTG) gesputtert. Dabei handelt es sich um alkalifreies Glas mit einer Dicke unter $200\ \mu m$. Die Auswahl des Substrates ist bezüglich der Gesamtoptimierung flexibler Elektronik sowie für die Herstellungsverfahren als auch die zu erzielenden Leistung ausschlaggebend. Gegenüber Kunststofffolien, weisen flexible Glassubstrate einige Vorteile auf, wie etwa eine höhere thermische Stabilität, eine bessere Barriere gegenüber Wasser und Sauerstoff ebenso wie höhere Transparenz und bessere Oberflächenqualität. Zusätzlich zu diesen Vorteilen ermöglicht die Verwendung von Glas mit einer Dicke unter $200\ \mu m$ die Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren (R2R) [13], [36]. Ein guter Überblick zu flexiblen Substraten ist in den Ausführungen von Crawford [7] zu finden.

In der folgenden Auflistung sind exemplarisch einige optische, thermische, chemische und mechanische Eigenschaften von flexiblem Glas genannt:

- Optische Eigenschaften
 - transparent im sichtbaren Wellenlängenbereich, $T_{vis} > 90\%$,
 - homogener Brechungsindex, $n \approx 1.5$,
 - hoch UV beständig,
- Thermische Eigenschaften
 - sehr temperaturstabil, T_g : $650^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$,
 - geringer Ausdehnungskoeffizient, $30 - 50 \times 10^{-7}/\text{K}$,
 - kein Ausgasen,
- Chemische Eigenschaften
 - sehr widerstandsfähig,
 - sehr gute Barriere gegen Wasser und Sauerstoff, $\text{WVTR} < 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$,
- Mechanische Eigenschaften
 - sehr kratzfest,
 - geringe Oberflächenrauheit von R_a ca. $0.1 - 0.2 \text{ nm}$.

Glas zeichnet sich durch seine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich aus. Typisch sind Werte für die Transmission über 90 % und ein Brechungsindex von ~ 1.5 [7]. In Abb. 2.5 sind Transmissionskurven von unterschiedlich dicken UTG-Substraten im Vergleich mit anderen flexiblen Substraten dargestellt [24]. Die Gläser besitzen eine höhere Transmission im sichtbaren und UV Bereich. Je dünner die Gläser, desto früher sind diese mit zunehmender Wellenlänge transparent.

UTG-Substrate verändern je nach Dicke ihren Biegeradius. Der Biegeradius gibt an, bis zu welchem Radius das Glas ohne Zerstörung gebogen werden kann. Je dünner das Glas, desto geringer ist der Biegeradius. Der Zusammenhang zwischen Biegeradius und Belastung ist in Abb. 2.6 für unterschiedlich dicke Gläser dargestellt. Ab einer Belastung von 50 MPa kommt es zum Bruch des Glases. Bei einer Dicke von $200 \mu\text{m}$ beträgt der Biegeradius beispielsweise 150 mm [24].

Für viele Anwendungen ist der Zutritt von Wasserdampf und Sauerstoff unerwünscht oder schädlich, da diese Stoffe zu Degradation der Schichten führen. Daher ist die Barriereeigenschaft gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff von großer Bedeutung für die

Langlebigkeit von Bauelementen [11]. In Abb. 2.7 ist die Durchlässigkeit von Wasserdampf und Sauerstoff von UTG-Substraten im Vergleich zu anderen flexiblen Substraten dargestellt. Für beide Stoffe konnte bei den UTG-Substraten die Durchlässigkeit nicht angegeben werden, da diese unterhalb des Minimums der Messung liegt [24],[14].

Glas besitzt eine bereits nach der Herstellung eine sehr glatte Oberfläche, welche für viele Anwendungen benötigt wird. Typische Werte der Rauheit für Displaysubstrate liegen unter 1 nm [7]. In Abb. 2.8 ist die Rauheit der Vorder- und Rückseite von verschiedenen flexiblen Substraten gegenübergestellt. Die Rauheit der beiden Glasoberflächen liegt unter 0.5 nm. Polymerfolien haben höhere Werte für die Rauheit, es ist ein Unterschied zwischen Vorder- und Rückseite erkennbar. Werden Metallfolien als Substrat für flexible Elektronik verwendet, müssen die Oberflächen poliert werden um eine Rauheit unter 1 nm zu erhalten. Die geringe Rauheit der Glasoberflächen ist unter anderem für die Anwendung als Substrat für flexible Elektronik von Vorteil. [13]

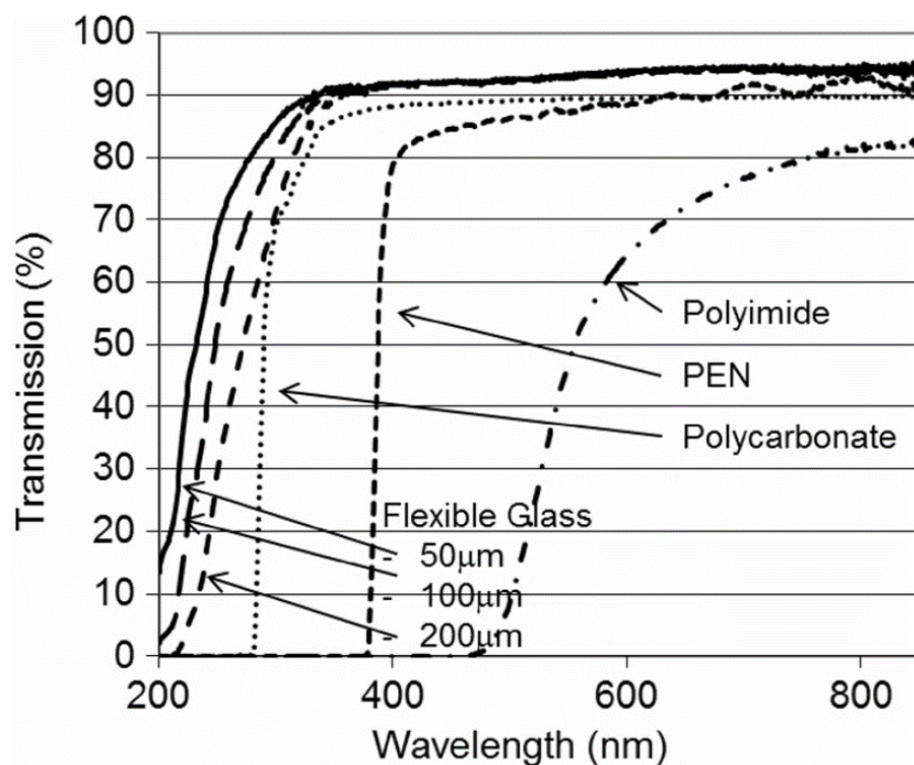


Abbildung 2.5: Transmission von verschiedenen flexiblen Substraten im sichtbaren Wellenlängenbereich [24].

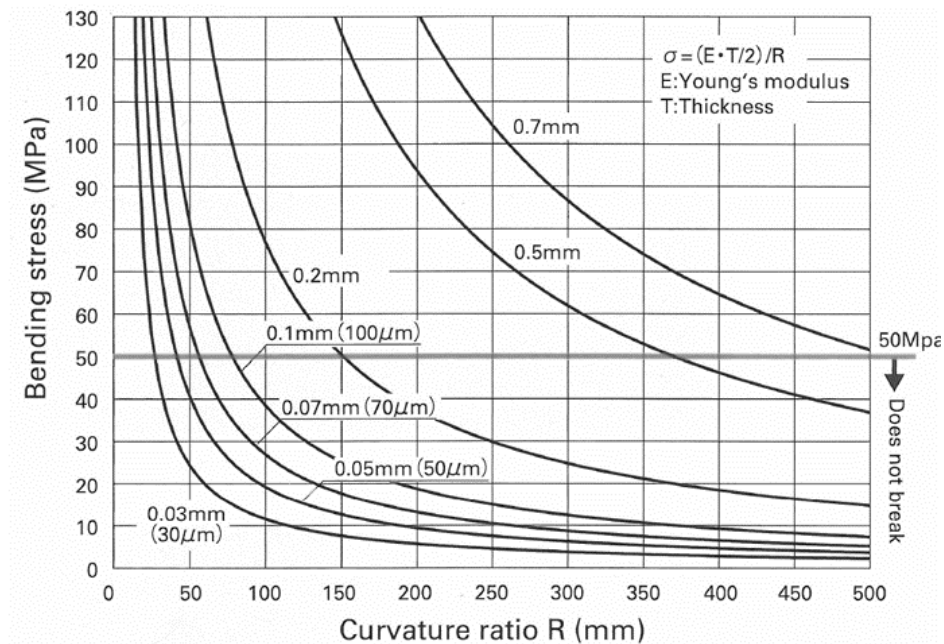


Abbildung 2.6: Abhängigkeit der Belastung vom Biegeradius bei unterschiedlich dicken Gläsern [24].

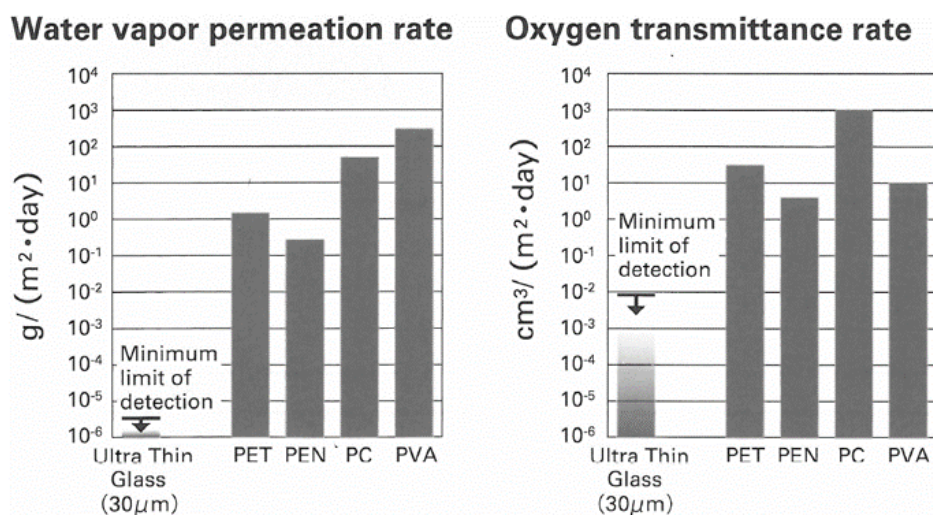


Abbildung 2.7: Durchlässigkeit von Wasserdampf und Sauerstoff von ultra-dünnem Glas im Vergleich zu anderen flexiblen Substraten [24].

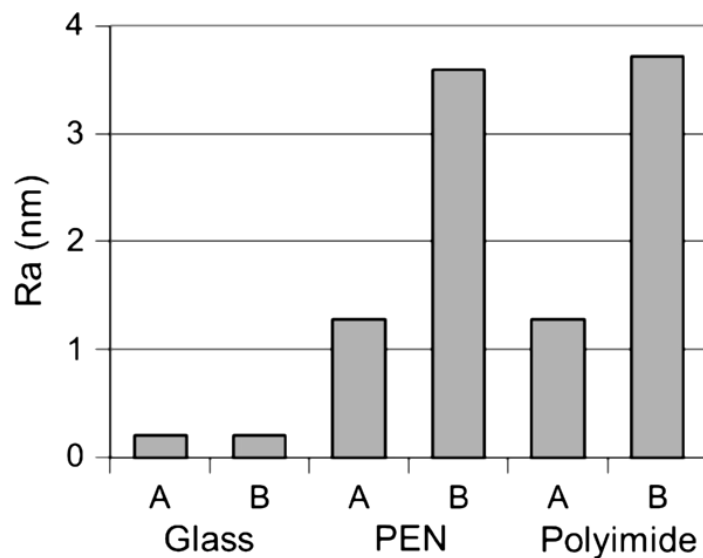


Abbildung 2.8: Oberflächen Rauheit von Vorder- und Rückseite (A und B) von verschiedenen flexiblen Substraten [13].

Flexible Gläser werden durch den Over-Flow-Prozess [23] oder dem Down-Draw-Verfahren [29] hergestellt. Beim Over-Flow-Prozess wird die Schmelze in eine Wanne gedrückt, sodass es an den Rändern zum definierten überlaufen kommt. An der unteren Kante fließen beide Seiten Zusammen und man erhält eine Dünne Glasscheibe. Im Gegensatz dazu wird beim Down-Draw-Verfahren das geschmolzene Glas über mehrere Walzen durch eine Kühlstrecke nach unten gezogen. Beide Herstellungsverfahren sind schematisch in Abb. 2.4 gezeigt. Hersteller von UTG sind Schott mit D 263[®] T eco [29], Asahi Glass mit SPOOL[™], NEG mit G-Leaf[™][24], und Corning mit Corning[®] Willow[®] Glass [6]. Die Eigenschaften von UTG Substraten sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Die Werte wurden aus den Datenblättern von Corning [6], Nippon Electronics [24] und Schott [29] genommen.

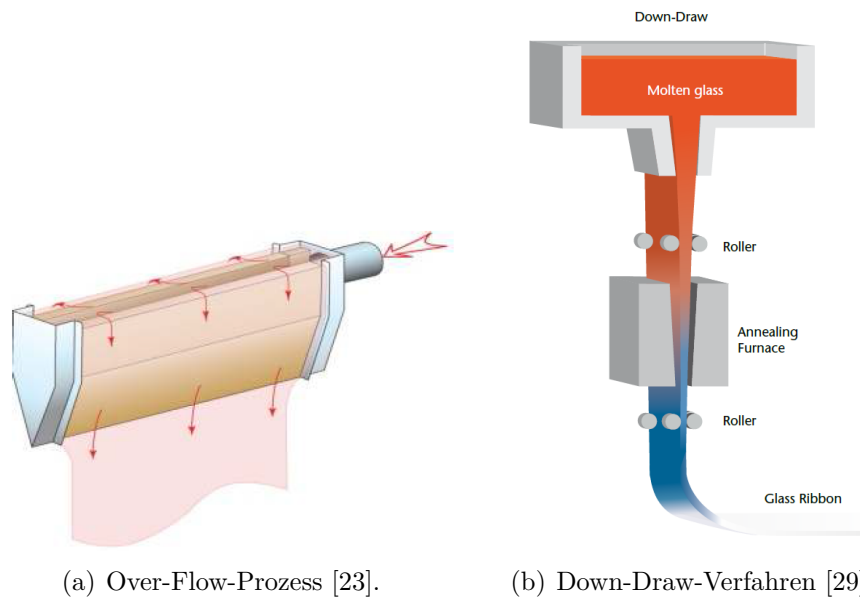


Abbildung 2.9: Herstellungsverfahren von ultra-dünnem Glas.

		Corning [6]	NEG [24]	Schott [29]
Dicke	μm	50...200	30...100	25...200
Dichte	g/cm^3	2.3 - 2.5	2.46	2.51
thermischer Ausdehnungskoeff.	$10^{-7}/\text{K}$	30 - 50	38	32-72
E-Modul	GPa	70 - 80	73	72 - 74
Poisson Zahl		0.20 - 0.25	0.2	
Strain Point	$^{\circ}\text{C}$	650 - 700	650	557 - 717
Brechungsindex			1.52	
Rauheit	nm	≤ 0.5		≤ 0.1
Biegeradius	mm	100 μm : 185 mm		
		200 μm : 370 mm		

Tabelle 2.1: Eigenschaften von UTG-Substraten aus den Datenblättern der Hersteller.

2.5 Nachbehandlung durch Blitzlampentemperung

Der Prozess des Blitzlampentemperung (englisch Flash Lamp Annealing (FLA)) wird in der Halbleiterindustrie bereits seit längerem für verschiedene Aktivierungs- und Ausheilprozesse verwendet [32], [34]. Arbeiten von Weller et. al [40] zeigen den Einfluss der FLA-Nachbehandlung bei ITO-Schichten. Beim FLA werden die Schichten durch einen hochenergetischen Blitz einer Xenon (Xe)-Lampe innerhalb von einigen Millisekunden durch die Absorption des Lichtes erwärmt.

Da die Energie des Lichtes größer ist als die Bandlücke, werden Elektronen im Material vom Valenzband in ein hochenergetisches Level im Leitungsband angeregt.

Innerhalb von kürzester Zeit relaxieren die Elektronen zur niederenergetischen Leitungsbandkante und rekombinieren mit Löchern an der Valenzbandkante. Durch die Relaxation kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Elektronen und dem Atomgitter; die potentielle Energie der Elektronen wird in Wärme umgewandelt. Abb. 2.10 zeigt schematisch den Aufbau einer FLA-Prozesskammer.

Im oberen Teil FLA-Prozesskammer befindet sich ein Feld aus parallel verschalten Xe-Lampen mit einem dahinter angebrachten Reflektor, die einen homogenen Blitz über eine große Fläche zu erzeugen. Unterhalb der Substrathalterung befinden sich Halogenlampen für eine mögliche Vorheizung des Substrates. Das Substrat befindet sich während des FLA-Prozesses zwischen zwei Quarzgläsern, welche für das Spektrum der Lampe transparent sind, um einen definierten abgeschlossenen Prozessraum zu erhalten.

Die Pulsenergie des Blitzes wird über die Größe der zu ladenden Kondensatoren definiert. Typische Entladespannungen sind zwischen 1.2 kV bis 3.0 kV. Die Entladezeit der Lampe wird über die Parameter der Widerstände und der Kondensatoren im Entladekreis definiert [3]. Die Entladezeiten liegen typischerweise zwischen 3 ms bis 20 ms [33].

Prinzipiell kann man alle Schichten, die das Energiespektrum einer Xe-Lampe absorbieren, mittels FLA thermisch nachbehandeln. Abhängig von den Absorptionseigenschaften der Schicht und der Intensität des Blitzes können durch FLA Temperaturen bis zu 2000 °C erreicht werden [12]. Die Absorption des Lichtes findet an der Oberfläche der Schicht bis zu einer Tiefe von wenigen Nanometern statt. Durch Wärmeleitung im Material kommt es zu einer Tiefenverteilung der Temperatur; mit zunehmender Tiefe sinkt die Temperatur. Dieser Effekt ist schematisch in Abb. 2.11 dargestellt. Um zu verdeutlichen, dass die Nachbehandlung bei ZnO:Al-Schichten möglich ist, zeigt Abb. 2.12 das Spektrum einer Xe-Lampe und die 1-R-T Kurve einer ZnO:Al-Schicht auf UTG. Der hochenergetische Anteil des Lichtes wird von der Schicht absorbiert und führt zur Erwärmung der Schicht.

Skorupa et al.[32] et al. führen verschiedene Anwendungen für die FLA-Nachbehandlung auf. McMahon et al. [21] zeigen Modelle zur Temperaturverteilung beim FLA-Prozess. Gebel et al. [15] behandeln in Abhandlungen den Einfluss der Blitzzeit und der Entladespannung auf die Wärmeausbreitung in einer Schicht. Einen Vergleich zu anderen Kurzzeit Tempermethoden geben Wang et al. [38] an.

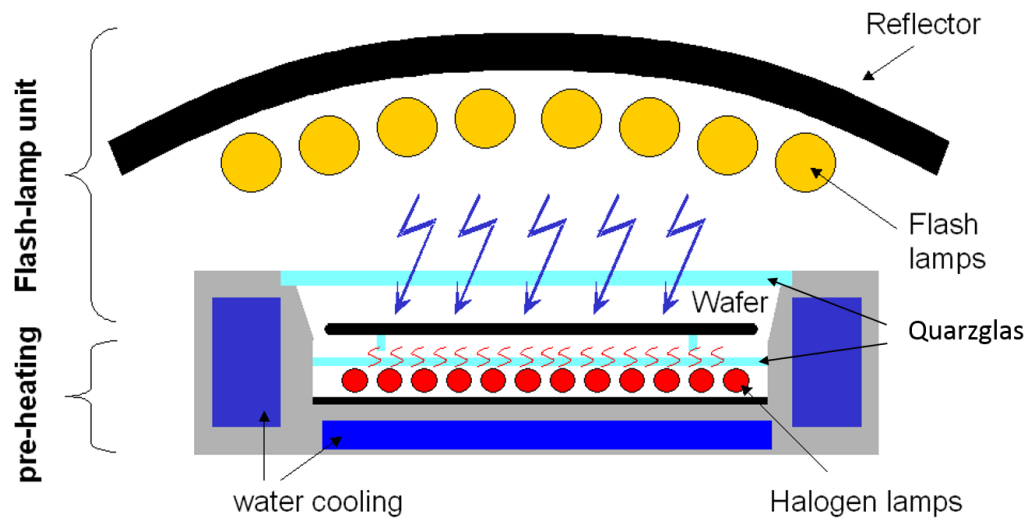


Abbildung 2.10: Schema einer FLA-Prozesskammer [28].

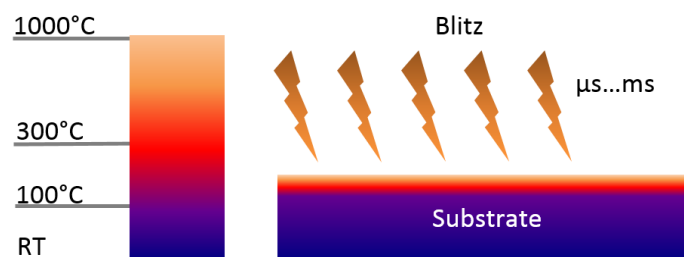


Abbildung 2.11: Schematischer Temperaturverlauf beim FLA von der Oberfläche der Schicht zur Rückseite des Substrates.

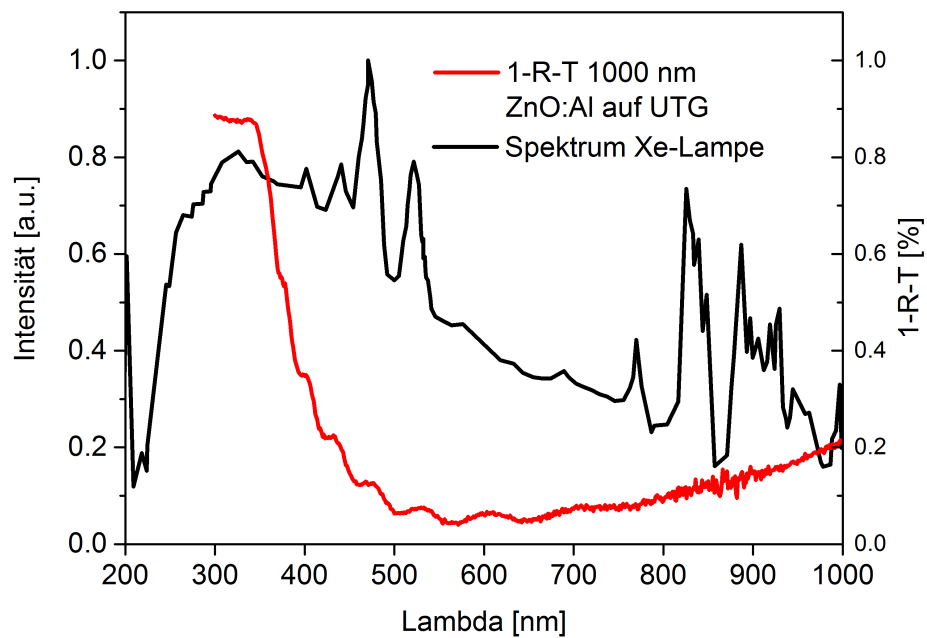


Abbildung 2.12: Spektrum einer Xe-Lampe und die 1-R-T Kurve einer 1000 nm 3 kW ZnO:Al-Schicht auf UTG. Der hochenergetische Anteil des Lichtes wird von der Schicht absorbiert und führt zur Erwärmung der Schicht.

3 Experimentelles

Alle in dieser Masterarbeit untersuchten Schichten wurden am Fraunhofer-Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP) in Dresden in der Abteilung Beschichtung Flachsubstrate hergestellt und charakterisiert. Die Nachbehandlungen mit Blitzlampentemperung wurden am Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) am Institut Ionenstrahlphysik und Materialforschung in der Abteilung Halbleitermaterialien durchgeführt.

3.1 Substrate

Als Substrat wurde ultra-dünnes Glas (UTG) mit einer Dicke von $100\text{ }\mu\text{m}$ und ein eisenarmes Floatglas von *Eurowhite* mit einer Dicke von 3 mm benutzt. Die Eigenschaften von UTG sind in Kapitel 2.4 beschrieben. Das Floatglas weist eine Dichte von $2,5\text{ g/cm}^3$, einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $9 \cdot 10^{-6}\text{ 1/K}$ und einen Brechungsindex von 1.5 für 550 nm auf. Für die Messung des Schichtwiderstandes und der optischen Eigenschaften wurden Substrate der Größe $5 \times 5\text{ cm}^2$ verwendet. Für Hall-Messungen wurden $2 \times 2\text{ cm}^2$ Substrate genutzt.

3.2 Schichtabscheidung

Um den Einfluss der Sputterleistung und den der Substrate auf gesputterte ZnO:Al-Schichten untersuchen zu können, wurden Schichten mit einer Dicke von 1000 nm sowohl bei 3 kW als auch bei 10 kW mittels DC-Magnetronspultern bei Raumtemperatur (RT) abgeschieden. Alle Schichten wurden in der In-Linesputteranlage ILA 750 hergestellt. In Abb. 3.1 ist eine Aufsicht der Beschichtungsanlage schematisch dargestellt. Technische Details und Prozessparameter sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Für die industrielle Herstellung transparenter Elektroden für Solarzellen werden üblicherweise ZnO-Targets mit einem Anteil von 2 wt\% Aluminiumoxid (Al_2O_3) genutzt. Die ZnO:Al-Schichten wurden dynamisch abgeschieden. Mit Geschwindigkeiten von 0.032 m/min bis 0.42 m/min bewegte sich die Transportpalette in horizontaler Richtung

an dem vertikal ausgerichteten Target vorbei. Die horizontale Durchfahrt gewährleistet eine homogene Schichtabscheidung über die gesamte Breite der Transportpalette.

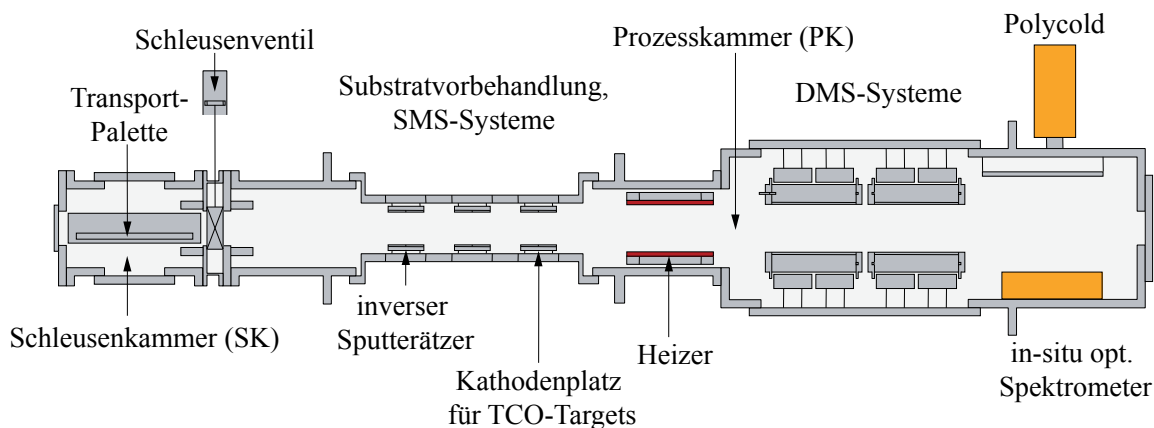


Abbildung 3.1: Schema der In-Line-Sputteranlage ILA 750 in der Draufsicht.

Beschichtungsanlage:	In-Line Sputteranlage <i>ILA 750</i>
Basisdruck:	$3 \cdot 10^{-4}$ Pa
Arbeitsdruck:	$0.01 \text{ Pa} < p < 1 \text{ Pa}$ mit Druckregelung
Substratvorbehandlung:	inverses Sputterätzen
Stromversorgung:	<i>DC-Stromversorgung MDXII</i> von <i>Advanced Energy</i>
Targets:	wassergekühlte planare <i>PK750 Targets</i> von <i>Leybold</i> mit einer Fläche von $(750 \times 120) \text{ mm}^2$
maximale Substratgröße:	$(400 \times 600) \text{ mm}^2$
Prozessgas:	Argonflüsse von 200 sccm
Sputtermodus:	DC mit Leistungen P_s 3 kW bis 10 kW
Magnetische Feldstärke:	35 kA/m im Sputtergraben
Beschichtung:	Prozessdruck: 0.3 Pa Prozessgas: 200 sccm Argon Leistung: 3 kW und 10 kW dynamisch, $0.032 \text{ m/min} < v < 0.42 \text{ m/min}$

Tabelle 3.1: Details zum Anlagenaufbau und zum Sputterprozess.

3.3 Blitzlampentemperung

Die FLA-Versuche wurden am HZDR durchgeführt. Die Grundlagen zu diesem Verfahren sind in Kapitel 2.5 beschrieben. Für den Einfluss der Nachbehandlung auf die unterschiedlichen ZnO:Al-Schichten wurden die Blitzzeit und die Entladespannung variiert. Es wurden Zeiten von 3 ms, 10 ms und 20 ms eingestellt. Die Entladespannungen wurden zwischen 1.4 ... 2.4 kV variiert. Diese entsprechen Energiedichten von 15 ... 38 J/cm². Der Abstand zwischen Xe-Lampen und dem Substrat beträgt 5 cm. Die Versuche wurden unter normaler Atmosphäre durchgeführt.

3.4 Schichtcharakterisierung

Um die Schichten zu charakterisieren, wurden verschiedene Messmethoden eingesetzt. Neben der Schichtdicken- und der Schichtwiderstandsmessung erfolgte die optische Charakterisierung und die Messung nach der Hall-Methode.

3.4.1 Schichtdickenmessung

Die Dicke der Schichten wurde mit einem *Ambios XP-200 Profilometer* gemessen. Dabei handelt es sich um ein Messgerät, das mittels Tastschnittverfahren die Oberfläche linienweise abscannt [1]. Eine Stufe der Schicht wurde mittels Maskierung erzeugt. Es wurde über eine Länge von 0.2 mm bis 1 mm gescannt um die Dicken der ZnO:Al-Schichten zu messen. Zur Bestimmung der Biegung der Substrate wurde über eine Länge von 5.5 cm gemessen. In Abb. 3.2 ist exemplarisch eine Messung der Schichtdicke dargestellt.

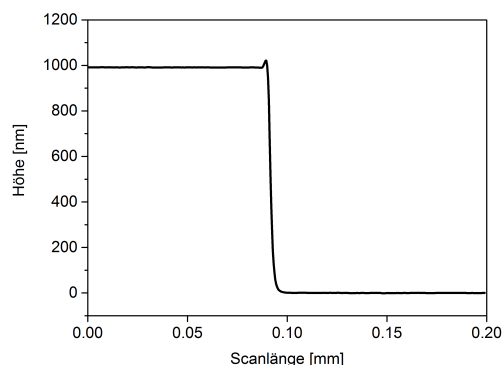


Abbildung 3.2: Beispielmessung der Schichtdicke einer 1000 nm dicken ZnO:Al-Schicht am XP-200.

3.4.2 Schichtwiderstandsmessung

Zur Bestimmung des Schichtwiderstandes R_{sqr} wurde die Vier-Punkt-Messmethode verwendet. Hier werden vier Messspitzen in einer Reihe auf die Oberfläche gebracht. Über die beiden äußeren Messspitzen fließt ein definierter Strom und zwischen den inneren Messspitzen wird der Potentialunterschied gemessen. Die Grundlagen zu dieser Messung sind ausführlich in der Fachliteratur bei Czichos et al.[8] und Schroder [30] erklärt. Der Schichtwiderstand wurde mit dem *FPP 5000 Four Point Probe* von *Veeco Instruments* bestimmt. Unter Berücksichtigung der Schichtdicke d und des Schichtwiderstandes R_{sqr} sind aus folgender Beziehung die Materialkonstanten spezifischer Widerstand ρ und elektrische Leitfähigkeit μ zu berechnen:

$$R_{sqr} = \frac{\rho}{d} = \frac{1}{en_{el}\mu d}.$$

3.4.3 Optische Charakterisierung

Für die optische Charakterisierung der Schichten wurde ein Perkin Elmer Lambda 19 UV-VIS-NIR Spektrometer (kurz Lambda 19) verwendet. Hiermit lassen sich die Reflexion und Transmission wellenlängenaufgelöst im Bereich von $\lambda = 300 - 2000 \text{ nm}$ messen. Das Spektrometer besitzt eine Deuteriumlampe für Wellenlängen im ultravioletten Bereich (UV) und eine Halogenlampe für Wellenlängen im sichtbaren und nahen Infrarotbereich (VIS/NIR). Für monochromatisches Licht einer bestimmten Wellenlänge wird die unterschiedliche Beugung verschiedener Wellenlängen an einem Gitter genutzt. Im Lambda 19 sind zwei Gittermonochromatoren eingebaut, um Licht mit einer hohen spektralen Reinheit mit extrem geringem Falschlichtanteil zu gewährleisten. Das monochromatische Licht wird mithilfe eines Choppers in Probenstrahl und Referenzstrahl geteilt. Beide Strahlen haben den gleichen Strahlenweg und treffen wechselweise auf den Detektor. Durch Verwendung einer Ulbrichtkugel entsteht eine winkelunabhängige Messung der Reflexion und der Transmission, da die gesamte Strahlung durch die Ulbrichtkugel auf den Detektor gelenkt wird.

3.4.4 Hall-Messung

Die Ladungsträgerdichte ebenso wie die Ladungsträgermobilität wurde nach der Hall-Messmethode bestimmt. Dabei werden freie Elektronen in einem stromdurchflossenen Leiter im Magnetfeld abgelenkt; wir sprechen hier von dem sogenannten Hall-Effekt. Auf der einen Seite des Leiters kommt es zur Anreicherung von Elektronen und auf der gegenüberliegenden Seite zu einer Verminderung. Dieser Potentialunterschied der beiden Seiten kann als Spannung gemessen werden, der sogenannten Hall-Spannung. Eine ausführliche Erklärung der Messmethode wird bei Czichos et al. [8] gegeben. Für die in der hier vorgelegten Masterarbeit durchgeführten Messungen wurde ein Eigenbau des Fraunhofer FEP genutzt. Die magnetische Flussdichte des Dauermagneten beträgt 0.41 T.

4 Auswertung

4.1 Biegung der UTG-Substrate

Die Wahl der Substrate ist für die optischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten von großer Bedeutung. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Masterarbeit ist die Untersuchung von flexiblen Gläsern vor und nach der Beschichtung mittels Magnetronsputtern. Die Biegung der Gläser – mit und ohne 1000 nm dicker ZnO:Al-Schicht – wurde am Profilometer gemessen. Beide Messungen werden für die Stoney-Gleichung zur Berechnung des Stresses in der Schicht benötigt.

In Abb. 4.1 ist die Messung der unbeschichteten Gläser dargestellt. Deutlich wird hier, dass die Lagerung der Gläser eine wichtige Rolle spielt. Dasselbe Substrat wurde an unterschiedlichen Tagen jeweils an der gleichen Position gemessen. Die blaue Kurve in Abb. 4.1 zeigt die Messung der Biegung nach der Belastung mit der Hand. Es ist erkennbar, dass das Substrat nicht in den Ausgangszustand zurückkehrt. Somit spielt die Behandlung vor und nach dem Prozess ebenfalls eine wichtige Rolle für die Biegung der Substrate. Um vergleichbare Anfangsbedingungen zu schaffen, könnte es sinnvoll sein, die Substrate vor der Beschichtung zu erhitzen, um Spannungen im Substrat zu lösen. Im Rahmen dieser Masterarbeit war es leider nicht möglich derartige Versuche durchzuführen. Die Messergebnisse nach der Beschichtung der UTG-Substrate sind in Abb. 4.2 dargestellt. Zum Vergleich werden die Messungen der unbeschichteten Substrate ebenfalls mit aufgezeigt. Der Unterschied im Kurvenverlauf ist eindeutig erkennbar. Die maximale Biegung der Substrate ohne Beschichtung liegt bei $5\text{ }\mu\text{m}$; im Vergleich dazu erreicht man nach der Beschichtung Biegungen bis zu $230\text{ }\mu\text{m}$. Aus dem Diagramm sind die maximalen Biegungen der Substrate bei verschiedenen Leistungen ablesbar. Bei Schichten, welche mit 3 kW Sputterleistung abgeschieden wurden, biegt sich das Substrat $200\text{ }\mu\text{m}$. Das Substrat mit Schichten, die bei 10 kW gesputtert wurden, erreicht eine Biegung von $228\text{ }\mu\text{m}$. Bei höherer Leistung ist die Biegung größer. Die Ursache kann sein, dass – bei einer höheren Leistung – die auf das Substrat treffenden Teilchen eine höhere Energie besitzen. Dieser erhöhte Energieeintrag pro Teilchen bewirkt eine Reorganisation der Schicht. Die erhöhte Oberflächendiffusion sorgt dafür,

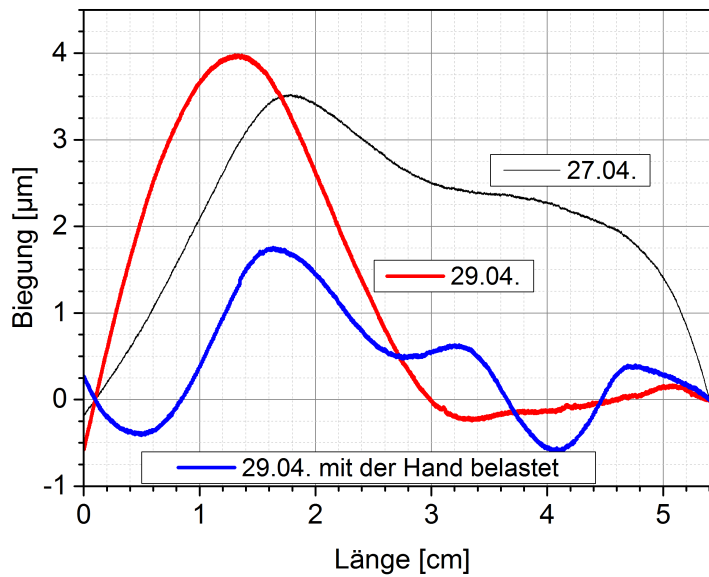


Abbildung 4.1: Vormessung eines UTG-Substrates am Profilometer an verschiedenen Tagen. Erkennbar ist der Einfluss der Lagerung auf die Biegung (schwarz und rot). Blau zeigt ist Biegung nach der Belastung durch Handling der Substrate.

dass die auftreffenden Teilchen einen stark gebundenen Adsorptionsplatz einnehmen. Geringer gebundene Teilchen desorbieren mit einer höheren Wahrscheinlichkeit. Es entstehen kompaktere, kristalline Schichten mit Korngrenzen, die das Substrat stärker belasten [26], [39].

Im Vergleich zur Biegung nach der Beschichtung kann die Biegung der unbeschichteten UTG-Substrate nahezu vernachlässigt werden. Aus der Änderung der Biegung kann die Eigenspannung der Schicht nach der Stoney-Gleichung ermittelt werden [37]:

$$\sigma_{st} = \frac{4}{6} \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{d_s^2 B}{d_f L^2}$$

E = E-Modul, ν = Poisson Zahl, d = Dicke, B = maximale Biegung, L = Scanlänge, Index s = Substrat, Index f = Schicht

Die Materialkennwerte E-Modul und Poisson Zahl für das Substrat wurden aus dem Datenblatt des Herstellers entnommen, siehe Tab. 2.1. Die Dicke des Substrates beträgt $100 \mu\text{m}$, die Schicht 1000 nm , die maximale Biegung ist aus Abb. 4.2 abzulesen, die Scanlänge beträgt 5.5 cm .

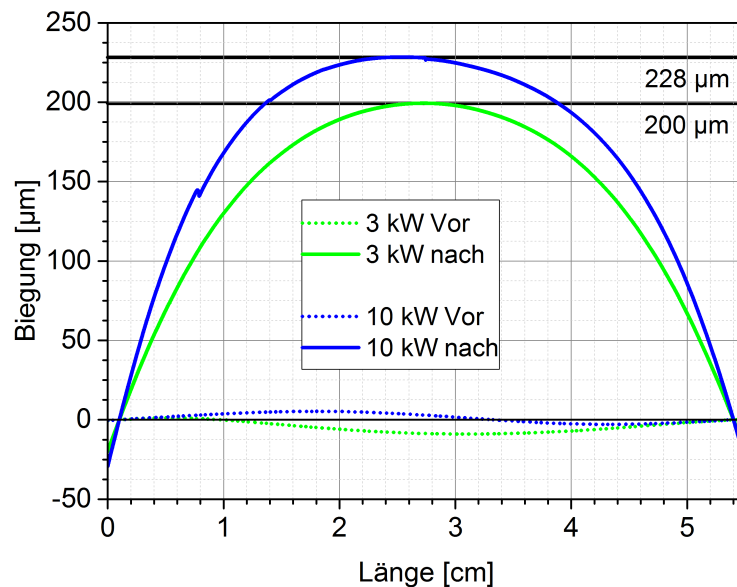


Abbildung 4.2: Vergleich der Biegung der UTG-Substrate vor und nach der Beschichtung bei 3 kW (grün) und 10 kW (blau) Sputterleistung.

Zur Überprüfung der berechneten Werte, wurden Stressmessstreifen der Analytik-Abteilung des FEP ebenfalls beschichtet. Diese Methode wird standardmäßig am FEP verwendet, um die Spannungen von Schichten zu bestimmen. Die Werte für die Schichtspannung sind in Tab. 4.1 gezeigt.

Leistung [kW]	Dicke [nm]	Schichtspannung [MPa]	
		Analytik	Stoney
10	1000	-224	48
3	1000	-74	40

Tabelle 4.1: Vergleich der Spannung der Schichten hergestellt bei 3 kW und 10 kW Leistung. Gegenübergestellt sind die Werte der Analytik-Abteilung und der Berechnung nach Stoney.

Die Werte unterscheiden sich stark. Spannungen mit einem negativen Wert weisen auf Druckspannungen hin, positive Werte auf Zugspannungen. Die unterschiedlichen Werte können damit erklärt werden, dass es sich um verschiedene untersuchte Geometrien handelt. Zur Berechnung mit der Stoney-Gleichung wurden $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Substrate mit einer Dicke von $100 \mu\text{m}$ diagonal vermessen. Die Stressmessstreifen der Analytik-Abteilung haben eine Abmessung von $6 \times 0.5 \text{ cm}^2$ und eine Dicke von ca. $130 \mu\text{m}$. Um genauere Aussagen treffen zu können muss der Einfluss der Temperatur während des

Sputterprozesses untersucht werden. Dieses war im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit bei dieser Studie nicht möglich.

Über die einfache Messung der Biegung am Profilometer, war es so nicht möglich eine eindeutige Aussage über die Spannungen in der Schicht zu geben. Es wurde gezeigt, dass nicht jedes Substrat die gleiche Krümmung besitzt. Des Weiteren konnte der Leistungseinfluss des Sputterprozesses auf die Biegung der Substrate gezeigt werden. Es kann durch die Messung mit dem XP-200 eine qualitative Aussage über die Biegung der Schicht getroffen werden, jedoch keine quantitative.

4.2 Optische Eigenschaften

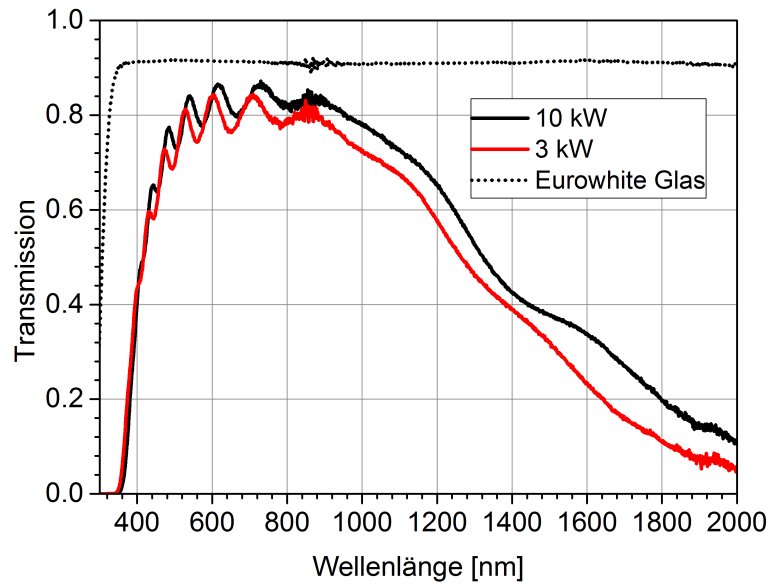
4.2.1 Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten vor der thermischen Nachbehandlung

Die 1000 nm Schichten ZnO:Al wurden bei 10 kW und 3 kW mittels DC-Magnetronsputtern abgeschieden. Abb. 4.3 zeigt die Transmissionsspektren der Schichten auf Eurowhite Glas und dem UTG-Substrat.

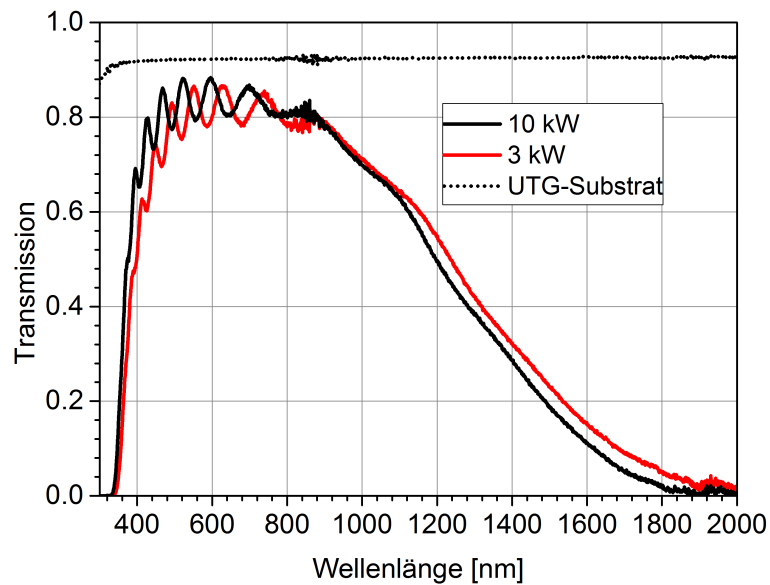
Wie in den Grundlagen in Kapitel 2.2.3 beschrieben, lässt sich der gemessene Wellenlängenbereich in drei Bereiche unterteilen. Bei einer Wellenlänge von ca $\lambda = 400$ nm befindet sich die Absorptionskante der ZnO:Al-Schicht. Auf dem Eurowhite Substrat ist zwischen den zwei Leistungen kein Unterschied erkennbar, wohingegen bei der Schicht auf dem UTG Substrat, welche bei höherer Leistung abgeschieden wurde, die Transmission bei geringerer Wellenlänge bereits steigt. Daraus lässt sich schließen, dass die optische Bandlücke bei dieser Schicht größer ist.

Im sichtbaren Wellenlängenbereich verhalten sich die unterschiedlichen Schichten nahezu gleich. Aufgrund der Schichtdicken kommt es zu den typischen Interferenzerscheinungen. Für den Vergleich wurde die optische Transmission im sichtbaren Bereich T_{vis} genommen. Alle Schichten besitzen eine hohe Transmission von $77\% < T_{vis} < 83\%$. Die Dicke der Schicht hat einen großen Einfluss auf die Transmission. Daher lassen sich die Unterschiede mit der geringen Schichtdickenvariation erklären, die prozessbedingt auftreten.

Im nahen IR-Bereich erkennt man den Einfluss der freien Ladungsträger, welche mit dem einfallenden Licht wechselwirken. Die Transmission hängt stark von der Anzahl der freien Ladungsträger ab. Vergleicht man beide Substrate miteinander, so ist in diesem Bereich der größte Unterschied zu sehen. Zum Vergleich seien hier die Werte



(a) Eurowhite Glas



(b) UTG-Substrat

Abbildung 4.3: Verlauf der Transmission von 1000 nm dicken ZnO:Al-Schichten abge-
schieden bei RT auf a) Eurowhite Glas und b) UTG-Substrat.

bei $\lambda = 1600$ nm gezeigt, diese sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Aus dem Spektrum lässt sich schließen, dass die Schichten auf dem UTG-Substrat mehr freie Ladungsträger besitzen, als die Schichten auf dem Eurowhite Glas.

Leistung	Substrat	Transmission
3 kW	Eurowhite	0.23
	UTG	0.15
10 kW	Eurowhite	0.33
	UTG	0.11

Tabelle 4.2: Vergleich der Transmissionswerte der 1000 nm dicken Schichten bei $\lambda = 1600$ nm auf unterschiedlichen Substraten.

4.2.2 Einfluss der Nachbehandlung auf die Schicht

In der Fachliteratur wird darauf hingewiesen, dass eine thermische Nachbehandlung der TCO-Schichten notwendig ist, um die elektrischen und optischen Eigenschaften zu verbessern [40].

Da bei beiden Sputterleistungen auf Eurowhite Glas die gleiche Veränderung zu sehen ist, soll der Einfluss der FLA-Nachbehandlung an dieser Stelle nur an den 3 kW Schichten exemplarisch gezeigt werden. In Abb. 4.4 sind die Transmissionskurven der Schichten bei Änderung der FLA-Blitzzeit dargestellt.

Die Transmission ändert sich durch die FLA-Nachbehandlung in allen drei Bereichen des Spektrums. Der Anstieg der Transmission verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen, das heißt, dass die optische Bandlücke sich vergrößert. Durch die Nachbehandlung werden Defekte im Material ausgeheilt und Ladungsträger thermisch aktiviert. Es kommt zu der in den Grundlagen beschriebenen Burstein-Moss-Verschiebung [4] [22].

Im sichtbaren Wellenlängenbereich nimmt die Transmission zu, wie es auch an den Werten für T_{vis} zu erkennen ist. Diese vergrößert sich bei der 3 kW Schicht von 77 % auf 82 %. Die 10 kW Schicht besitzt nach dem FLA-Prozess ein T_{vis} von 83 %.

Weiterhin ist aus dem Spektrum zu erkennen, dass die Anzahl der freien Ladungsträger im Material durch den FLA-Prozess zugenommen hat. Die Transmission nimmt im IR im Vergleich zu der ungeblitzten Probe ab.

Der Einfluss der Blitzzeit auf die optischen Eigenschaften ist sehr gering. Da durch den Herstellungsprozess möglicherweise geringe Unterschiede in den Schichtdicken auftreten, kann der minimale Unterschiede in den einzelnen Spektren hierauf zurückzuführen sein.

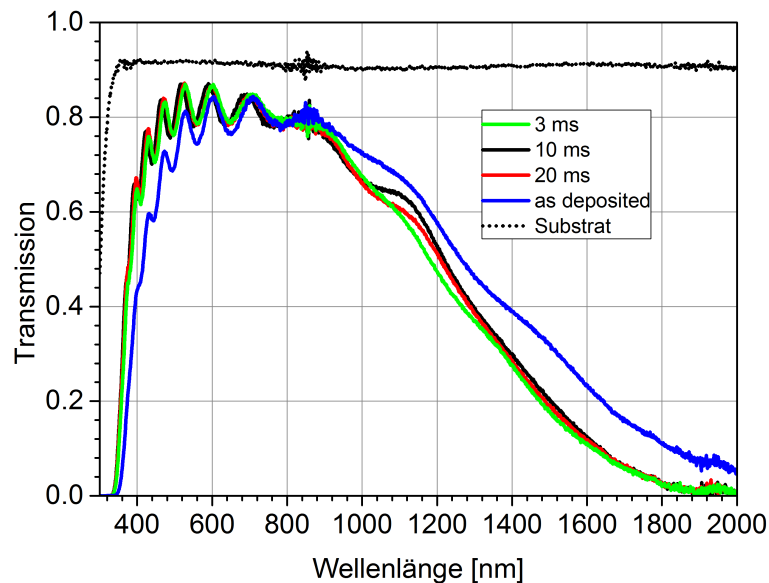
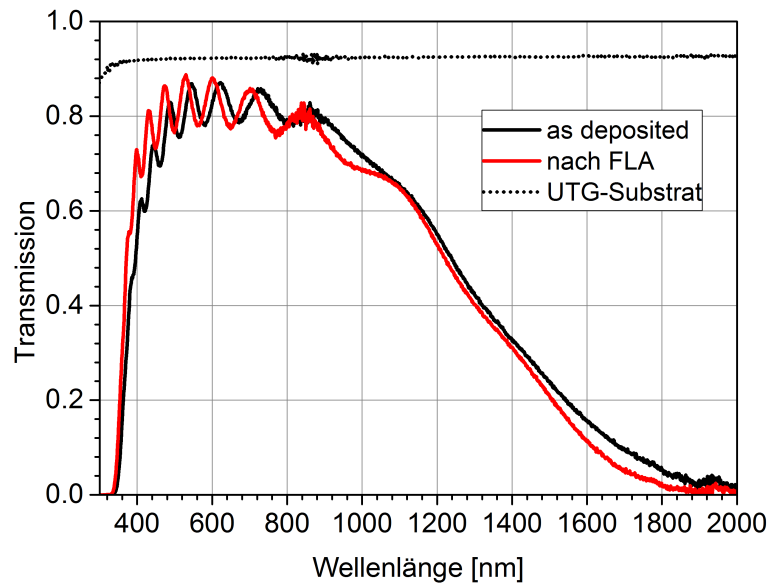


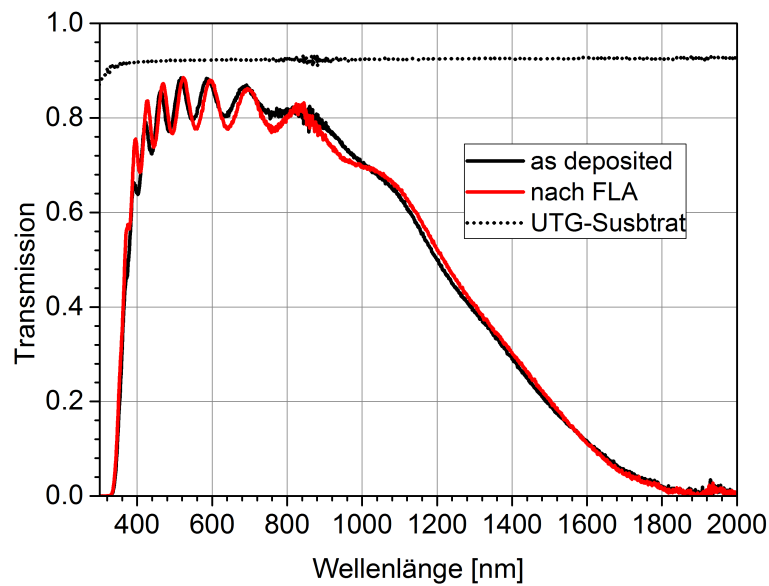
Abbildung 4.4: Änderung der Transmission der Schichten auf Eurowhite Glas bei bestem elektrischen Widerstand durch Variation der Blitzzeit. Zusätzlich ist die Transmissionskurven des Substrates dargestellt.

In Abb. 4.5 sind die Spektren der Schichten auf den UTG-Substraten vor und nach dem Blitzen dargestellt. Für die 3 kW-Schichten treffen die oben beschriebenen Aussagen zu. Die UV-Kante verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen; im sichtbaren Wellenlängenbereich nimmt die Transmission etwas zu und im IR verringert sie sich aufgrund der Ausheilung von Defekten und der thermischen Aktivierung von Ladungsträgern. Jedoch sind die Veränderungen nicht so groß wie bei den Schichten auf Eurowhite Glas.

Die FLA-Nachbehandlung hat auf die Schichten, welche bei 10 kW auf das UTG-Substrat abgeschieden wurde, keinen großen Einfluss mehr. Grund dafür könnte der thermische Einfluss des Plasmas während des Sputterns sein, der groß genug ist, sodass eine bereits vollständige kristallisierte Schicht entsteht. Im Rahmen dieser Masterarbeit war es aus Zeitgründen nicht möglich, weitere Untersuchungen zu dem thermischen Einfluss des Plasmas auf das Schichtwachstum durchzuführen.



(a) Verlauf der Transmission der 3 kW Schichten vor (schwarz) und nach (rot) der FLA-Nachbehandlung bei einer Blitzzeit von 10 ms.



(b) Verlauf der Transmission der 10 kW Schichten vor (schwarz) und nach (rot) der FLA-Nachbehandlung bei einer Blitzzeit von 10 ms.

Abbildung 4.5: Verlauf der Transmission der Schichten abgeschieden bei a) 3 kW und b) 10 kW auf UTG-Substrat. Vor (schwarz) und nach (rot) der FLA-Nachbehandlung. Zusätzlich ist die Transmissionskurven des Substrates dargestellt.

Um den Einfluss der FLA-Nachbehandlung auf die Absorptionskante in Werten aufzuzeigen, wurden diese bei $A = 1 - R - T = 0.50$ in Tabelle 4.3 zusammenfassend dargestellt. Aus der Wellenlänge wurde über folgenden Zusammenhang die Energie berechnet:

$$E [\text{eV}] = \frac{1240}{\lambda [\text{nm}]}.$$

Die berechneten Bandlücken liegen zwischen 3.09 eV und 3.47 eV. Alle nachbehandelten Schichten besitzen eine größere Bandlücke als die unbehandelten. Die Veränderung der Schichten auf UGT-Substraten ist geringer als bei den Schichten auf Eurowhite Glas. Eine Erklärung ist der thermische Einfluss des Plasmas während des Sputterprozesses.

Substrat	Leistung	Schicht	Wellenlänge	Energie	ΔE
	kW		nm	eV	eV
Eurowhite	10	As Deposited	401	3.09	0.22
	10	FLA	374	3.32	
	3	As Deposited	398	3.12	0.27
	3	FLA	366	3.39	
UTG	10	As Deposited	365	3.40	0.08
	10	FLA	357	3.47	
	3	As Deposited	381	3.25	0.18
	3	FLA	361	3.43	

Tabelle 4.3: Einfluss der Nachbehandlung auf die Absorptionskante (bei $A = 1 - R - T = 0.50$) der verschiedenen Substrate bei verschiedenen Leistungen.

Zum Vergleich wurden alle Schichten auch konventionell im Vakuum geheizt. In Abb. 4.6 sind die optischen Eigenschaften der 10 kW Schichten auf beiden Substraten nach der Temperung im Vakuum und ohne Nachbehandlung dargestellt, die 3 kW Schichten zeigen ein ähnliches Verhalten.

Zu erkennen ist bei den Schichten auf Eurowhite Glas die Verschiebung der UV-Kante und die Abnahme der Transmission im nahen IR. Die Transmission im sichtbaren Bereich ändert sich nur minimal. Das Verhalten der Schichten auf UTG-Substraten ändert sich durch die Temperung im Vakuum gering. Der Verlauf der Transmission der unbehandelten Schichten auf UTG-Substrat ist sehr ähnlich zu den der getemperten auf Eurowhite Glas. Durch das Tempern der UTG-Substrate vergrößert sich die optische Bandlücke und die Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern nimmt im Vergleich zu den unbehandelten Schichten auf UTG-Substraten zu.

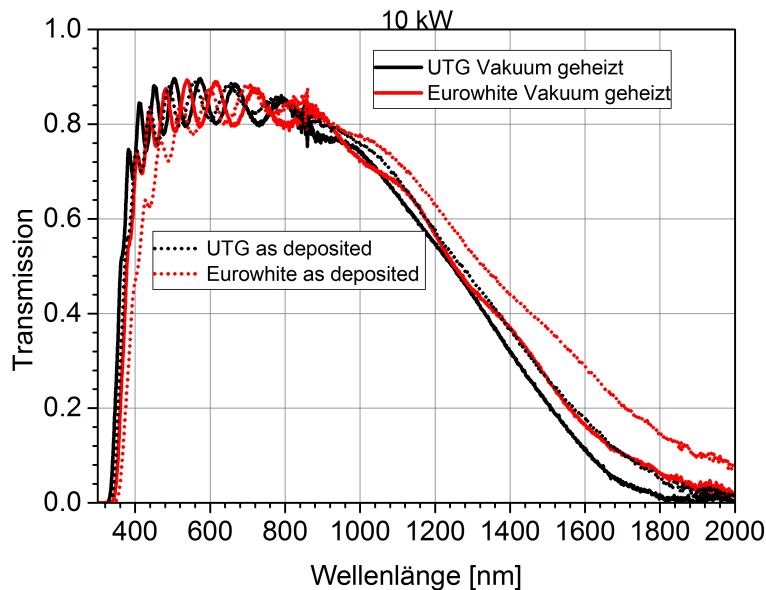


Abbildung 4.6: Transmission von im Vakuum getemperten 10 kW Schichten (Linie) und unbehandelten Schichten (Punkte) auf beiden Substraten.

In Abb. 4.7 ist der Vergleich der Transmissionskurven der 10 kW Schichten auf beiden Substraten nach der FLA-Nachbehandlung und der thermischen Nachbehandlung im Vakuum gezeigt. Die Spektren der Schichten auf UTG-Substraten zeigen eine größere Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass in diesen Schichten eine höhere Ladungsträgeranzahl zu finden ist. Leider waren Hall-Messungen der im Vakuum nachbehandelten Proben nicht möglich, da diese bei der Vorbereitung der Messung zerbrachen.

Mit optischen Messungen konnte aufgezeigt werden, welchen Einfluss zum einen das Substrat und zum anderen die Herstellungsparameter beim DC-Magnetronspattern sowie die Nachbehandlung auf die abgeschiedenen Schichten haben. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei den Schichten auf den UTG-Substraten, die eine Nachbehandlung erhielten, eine geringere Verbesserung erreicht wurde als bei den Schichten auf Eurowhite Glas. Abb. 4.8 zeigt die Messergebnisse der verschiedenen 10 kW Schichten beider Substrate sowohl vor als auch nach dem Blitzen.

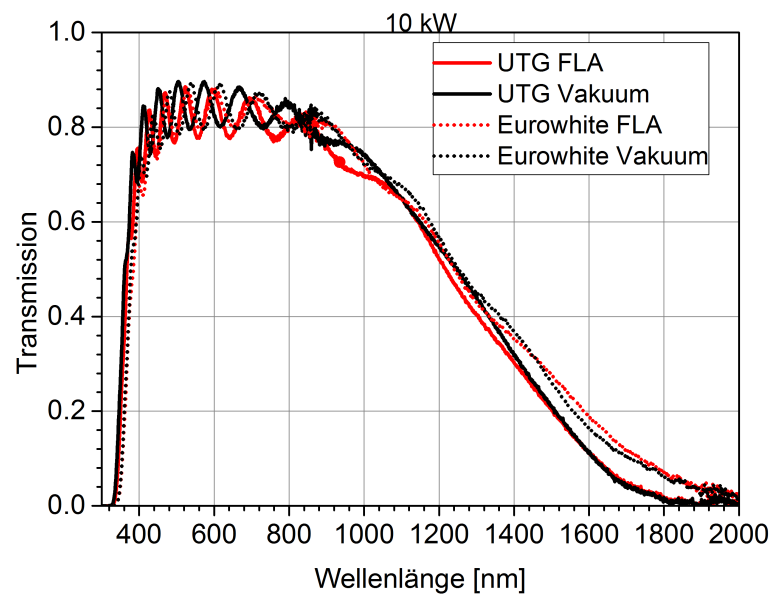


Abbildung 4.7: Transmission der Schichten auf beiden Substraten nach der FLA-Nachbehandlung und der thermischen Nachbehandlung im Vakuum.

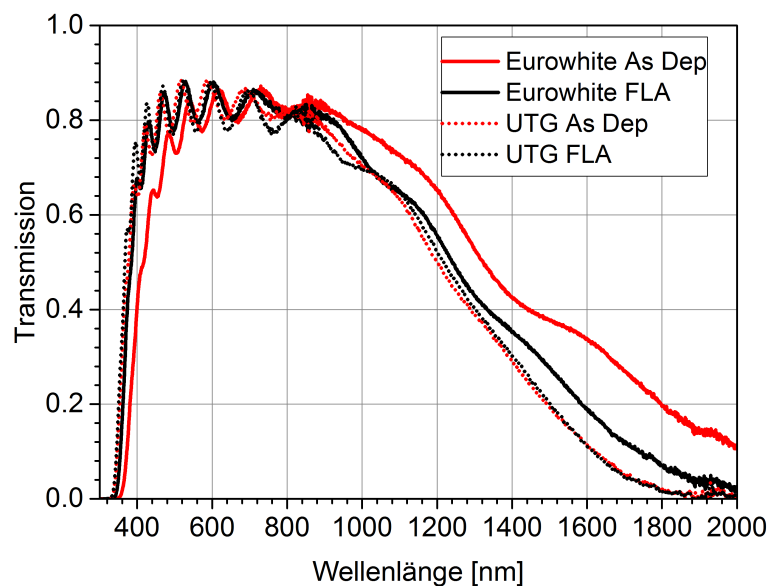


Abbildung 4.8: Transmission der 10 kW Schichten auf Eurowhite und UTG-Substrat vor und nach dem Blitzen.

4.2.3 Optische Modellierung

Um unterschiedliche Materialien miteinander vergleichen zu können, werden schichtdickenunabhängige Materialwerte verwendet. Für optische Eigenschaften sind der Brechungsindex (n) und der Extinktionskoeffizient (k) von Bedeutung. Der Brechungsindex gibt an, wie sich das Licht im Material im Vergleich zum Vakuum ausbreitet. Durch Streuung und Absorption im Material kommt es zur Schwächung der elektromagnetischen Welle. Der Extinktionskoeffizient gibt ein Maß für diese Schwächung an. Beide optischen Materialeigenschaften sind wellenlängenabhängig und wurden in dieser Masterarbeit durch optische Modellierung berechnet. Dazu wurde das Programm CODE von *W. Theiss Hard- and Software* verwendet.

Die Spektren der Messung (rot) und Modells (blau) sind für die Reflexion in Abb. 4.9 und für die Transmission in Abb. 4.10 dargestellt. Im infraroten Wellenlängenbereich passt das Modell in der Reflexion nicht zu den Ergebnissen der Messung. Da es sehr zeitaufwendig ist, ein passendes Modell für den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich zu erstellen, musste im Rahmen der für diese Studie zu Verfügung stehenden Zeit darauf verzichtet werden. Werte, die von Interesse sind, befinden sich alle im sichtbaren Bereich, in diesem ist die Abweichung des Modells sehr gering von der Messung.

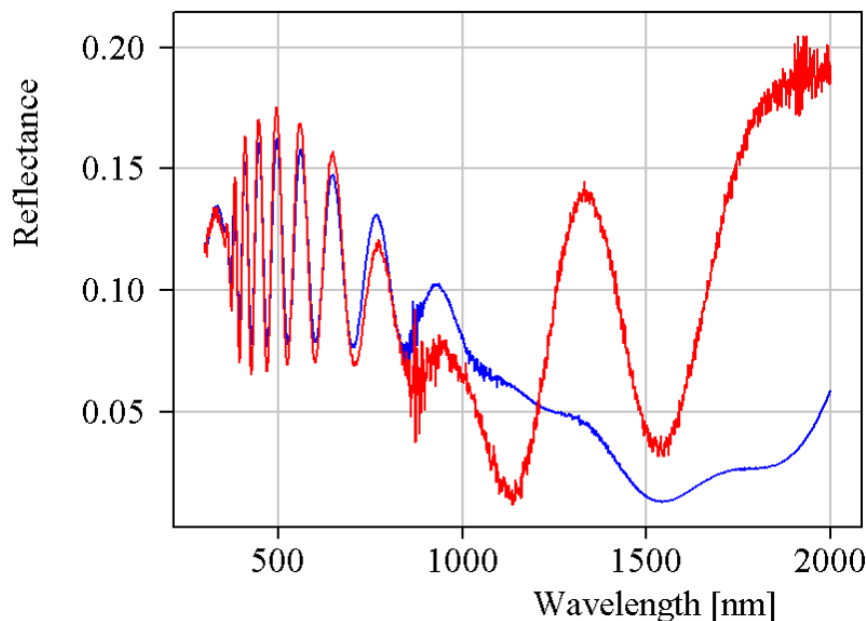


Abbildung 4.9: Vergleich der Spektren der Reflexion der Messung (rot) und des Modells (blau). Abweichung in IR, Fit nur im UV-VIS.

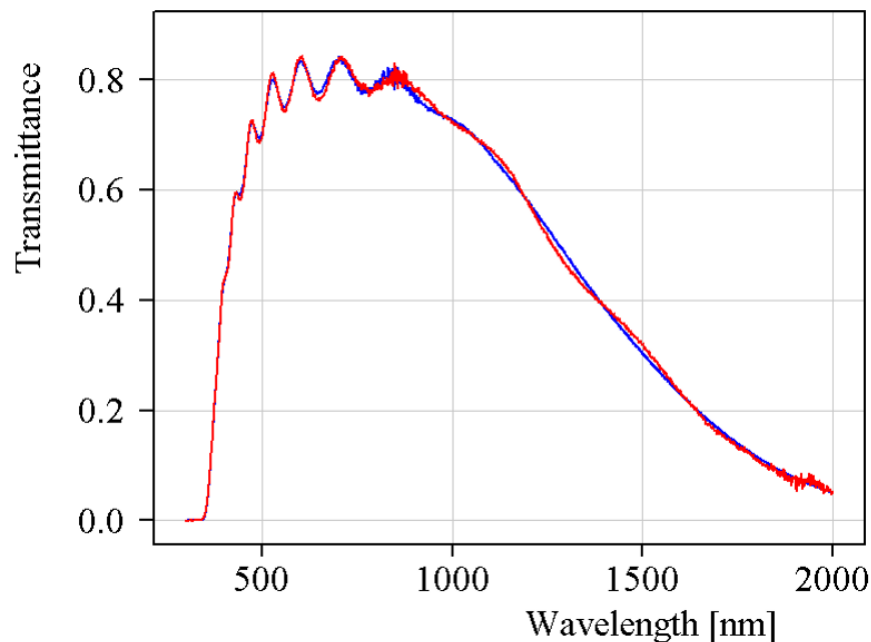


Abbildung 4.10: Vergleich der Spektren der Transmission der Messung (rot) und des Modells (blau). Fit im UV-VIS-IR.

Abb. 4.11 zeigt n und k in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die 3 kW ZnO:Al-Schicht auf Eurowhite Glas. Der Verlauf der anderen Schichten ist ähnlich dem gezeigten. Zum Vergleich sind in Tab. 4.4 die Werte für den Brechungsindex (n) und den Extinktionskoeffizient (k) bei $\lambda = 550$ nm für die modellierten ZnO:Al-Schichten zusammengefasst. Der Brechungsindex ändert sich bei den Schichten auf Eurowhite Glas durch die FLA-Nachbehandlung nicht. Vor und nach der Behandlung beträgt er 1.8. Bei den Schichten auf UTG-Substrat vergrößert er sich durch die Nachbehandlung zu einem Wert von 1.9. Der Extinktionskoeffizient verringert sich durch die Nachbehandlung bei allen Schichten, außer der 10 kW Schicht auf UTG. Die erzeugten Werte aus dem optischen Modell zeigt die gleichen Resultate wie die optischen Messungen: Unter Vernachlässigung der Streuung muss die Summe aus Reflexion (R), Transmission (T) und Absorption (A) 1 ergeben. Der Extinktionskoeffizient verringert sich durch die FLA-Nachbehandlung. Das heißt, dass die Absorption abnimmt und bei gleichbleibender Reflexion die Transmission zunehmen muss.

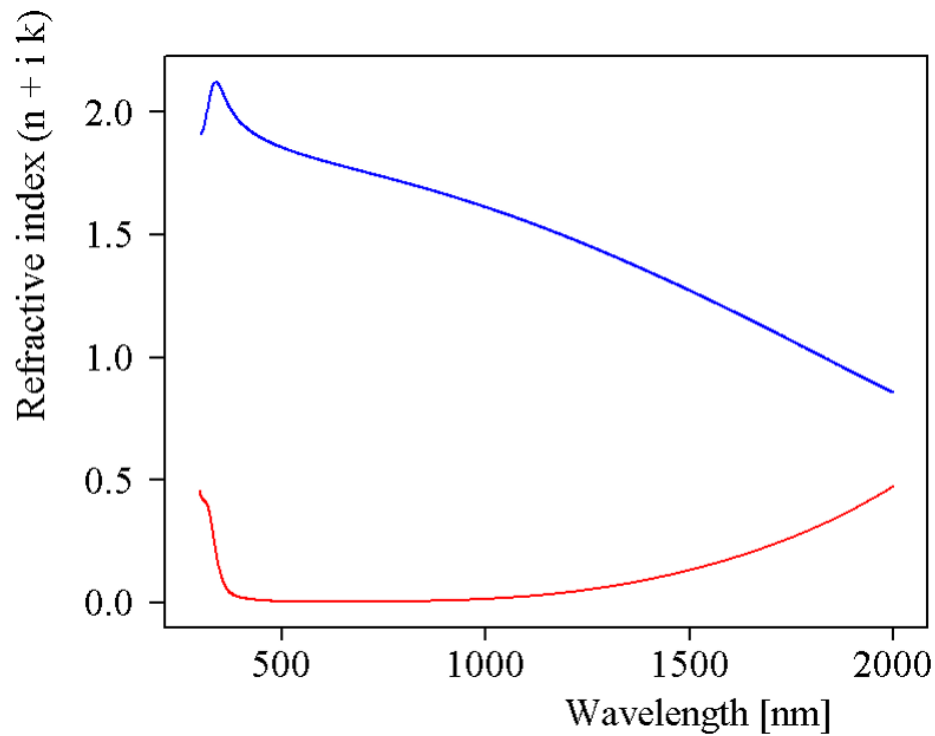


Abbildung 4.11: n (blau) und k (rot) aus dem optischen Modell für ZnO:Al.

	Eurowhite				UTG			
	3 kW		10 kW		3 kW		10 kW	
	as dep	FLA	as dep	FLA	as dep	FLA	as dep	FLA
$n @ 550 \text{ nm}$	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.9	1.8	1.9
$k \cdot 10^{-3} @ 550 \text{ nm}$	4.8	2.3	3.4	2.6	2.6	2.0	1.6	1.9

Tabelle 4.4: Vergleich der Werte für n und k der ZnO:Al-Schichten.

Durch die optische Modellierung wurden die optischen Konstanten n und k der ZnO:Al-Schichten berechnet. Das erzeugte Modell passt nicht im IR zu der Messung der Reflexion. Für Vergleiche mit anderen TCO-Schichten reicht eine gute Übereinstimmung im UV-VIS aus.

4.3 Elektrische Eigenschaften

4.3.1 Schichtwiderstand

Neben den optischen Eigenschaften sind bei TCO-Schichten auch die elektrischen Eigenschaften von Bedeutung. Der Einfluss von Substrat, DC-Magnetronsputterprozess und FLA-Nachbehandlung auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten sollen im folgenden Kapitel gezeigt werden.

Um den Einfluss des FLA-Prozesses auf die ZnO:Al-Schichten zu erklären, wurden drei unterschiedlichen Pulslängen und verschiedene Energiedichten beim Blitzen verwendet. Abb. 4.12 und Abb. 4.13 zeigen die relative Veränderung des Schichtwiderstandes im Vergleich zu den ungeblitzten Schichten bei unterschiedlicher Sputterleistung. Bei einer Energiedichte von 37 J/cm^2 (eingekreister Wert) wurde die Schicht am Rand bereits durch Risse zerstört.

Bei geringeren Energiedichten verringert sich der Schichtwiderstand nur gering. Mit steigender Energiedichte sinkt der Schichtwiderstand, bis er ein Minimum erreicht. Wenn die Pulslänge des Blitzes erhöht wird, ist eine höhere Energiedichte erforderlich, um eine maximale Verbesserung zu erzielen. Der minimale Schichtwiderstand ist fast gleich für jede Pulslänge, daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Verringerung nicht vom maximalen Energieeintrag während des FLA-Prozess abhängt.

Die Schichten auf UTG-Substrat wurden bei 10 ms geblitzt. In Tabelle 4.5 sind die Werte der geringsten Schichtwiderstände aller Schichten zusammengefasst.

Bei den UTG-Substraten ist die erzielte Verringerung des Widerstandes sehr gering. Die ungeblitzten Schichten bei 10 kW auf UTG zeigen durch die FLA-Nachbehandlung fast keine Verringerung. Die Werte vor und nach dem Blitzen liegen allesamt bei 6Ω . Die geblitzten 3 kW Schichten auf UTG zeigen eine stärkere Änderung; dies liegt an höheren Ausgangswerten. FLA behandelte Schichten besitzen Schichtwiderstände im Bereich von 6Ω . Gleiches gilt für die 3 kW Schicht auf Eurowhite Substrat. Den größten Wert des Schichtwiderstandes nach dem Blitzen besitzt die 10 kW Schicht auf Eurowhite mit 9.3Ω .

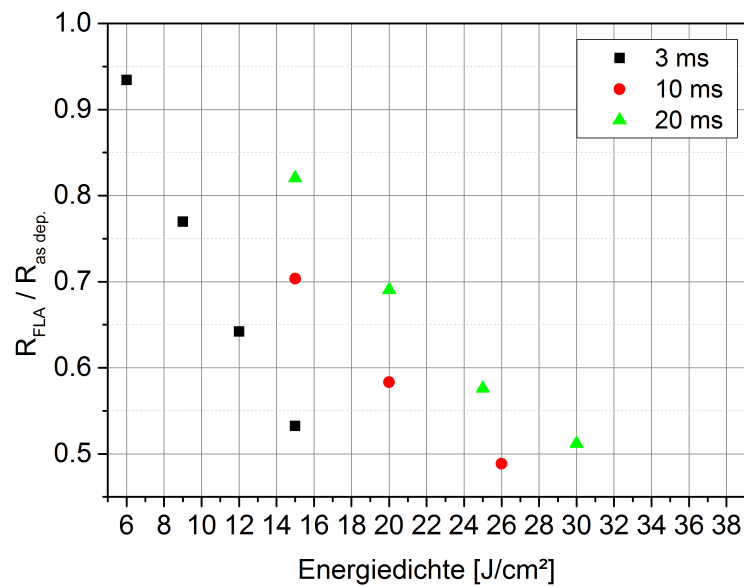


Abbildung 4.12: Verringerung des Schichtwiderstandes der 3 kW Schichten auf Eurowhite Glas durch die FLA-Nachbehandlung bei unterschiedlichen Blitzzeiten.

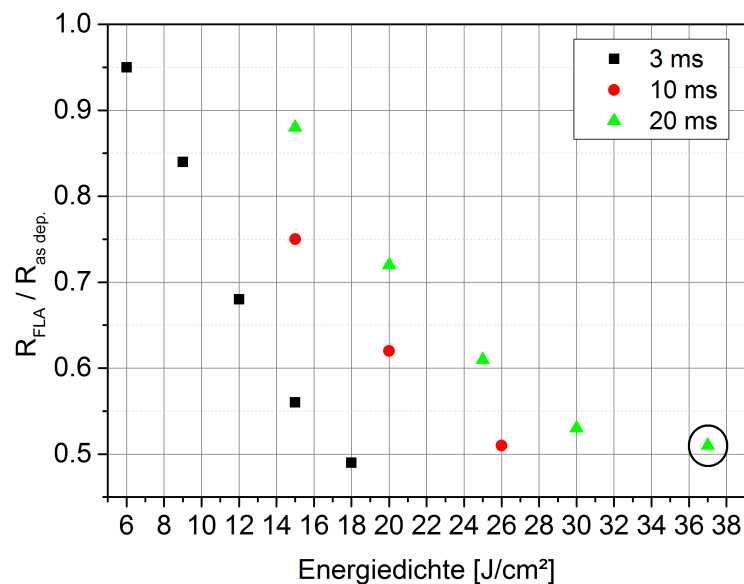


Abbildung 4.13: Verringerung des Schichtwiderstandes der 10 kW Schichten auf Eurowhite Glas durch die FLA-Nachbehandlung bei unterschiedlichen Blitzzeiten. Bei einer Energiedichte von 37 J/cm^2 (eingekreister Wert) wurde die Schicht am Rand bereits durch Risse zerstört.

	U	E	R_{sheet}	R_{sheet}	$R_{FLA}/R_{as\ dep.}$
	[kV]	[J/cm ²]	as dep. [Ω]	FLA [Ω]	
10 kW, 1000 nm	1.6	20	6.4	6.1	0.95
	1.8	26	5.9	5.3	0.90
	2	32	6.1	6.1	1.00
3 kW, 1000 nm	1.6	20	8.32	6.6	0.71
	1.8	26	8.9	6.4	0.72
	2	32	8.8	7.5	0.85
Eurowhite					
10 kW, 1000 nm	1.8	26	18.3	9.3	0.51
3 kW, 1000 nm	1.8	26	12.9	6.3	0.49

Tabelle 4.5: Vergleich der Änderung des Schichtwiderstandes der Schichten auf UTG-Substrat zu den Schichten auf Eurowhite Glas.

In Abb. 4.14 sind sämtliche Schichtwiderstände vor und nach der FLA- Nachbehandlung auf beiden Substraten dargestellt, sowie die Verringerung des Widerstandes im Vergleich zum Ausgangswert.

Der Unterschied zwischen den unbehandelten Schichten ist hervorgerufen durch den unterschiedlichen thermischen Einfluss des Plasmas auf die beiden Substratarten. Bei 10 kW ist die Abscheiderate des Materials vom Target größer und die auf das Substrat auftreffenden Teilchen besitzen eine höhere kinetische Energie. Diese wird auf dem Substrat in thermische Energie umgewandelt; das Substrat erwärmt sich. Da sich das UTG-Substrat mehr erwärmt als das Eurowhite Glas, können sich die auftreffenden Teilchen durch thermische Energie noch umordnen, bis sie einen energetisch guten Platz in der Gitterstruktur gefunden haben. Somit ist die Schicht, welche bei 10 kW auf UTG abgeschieden wird, bereits gut auskristallisiert. Dagegen weist die Schicht auf Eurowhite Glas bei gleichen Prozessbedingungen schlechtere Eigenschaften auf. Dies liegt an der hohen Rate auftreffender Teilchen auf die Schicht, die sich nicht mehr umordnen können und somit den Platz einnehmen, an dem sie auftreffen.

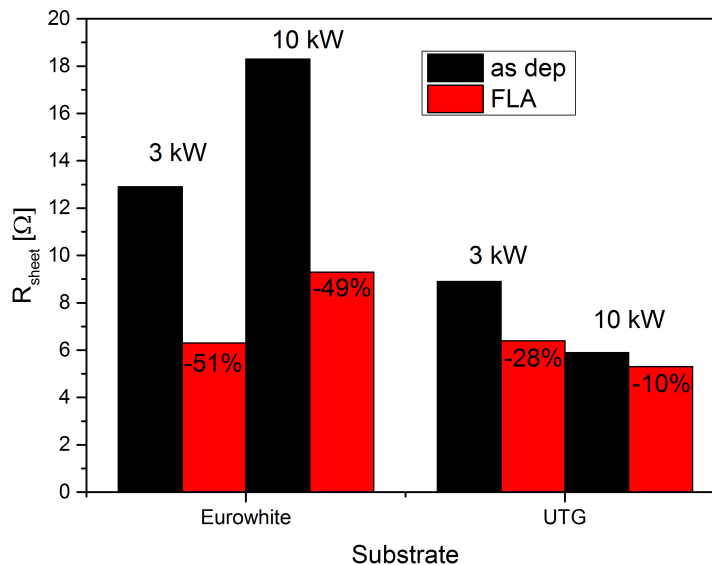


Abbildung 4.14: Schichtwiderstände vor und nach der FLA-Nachbehandlung auf beiden Substraten, sowie die Verringerung des Widerstandes im Vergleich zum Ausgangswert.

4.3.2 Ergebnisse der Hall-Messungen

Die Mobilität der Ladungsträger μ bezeichnet den Zusammenhang zwischen einem angelegten elektrischen Feld und der durchschnittlichen Geschwindigkeit von bewegten Ladungsträgern. Die Ladungsträgerdichte n bezeichnet die Anzahl der Ladungsträger, die in einem bestimmten Volumen vorhanden ist. Beide Größen, μ und n , sind wichtig zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit von Materialien. Ergebnisse der Hall-Messung sind für unbehandelte Schichten (as-dep.) und mit FLA-Nachbehandlung in Tab. 4.6 gezeigt. Diese Messmethode konnte nicht für die geblitzten Schichten auf UTG-Substraten durchgeführt werden, da die Schichten leider bei der Messung zerstört wurden.

Der Einfluss der Sputterleistung auf die Mobilität ist erkennbar. Die Mobilität der unbehandelten Proben auf dem UTG-Substrat ist deutlich höher als auf dem Eurowhite Glas. Ursache ist vermutlich die höhere Temperatur und die unterschiedlichen Abscheiderate, die beim Sputterprozess bei UTG-Substraten erreicht werden. Dadurch kommt es zu defektärmeren Schichten mit größeren Kristallite. Somit tritt weniger Streuung der beweglichen Ladungsträger an Defekten und Korngrenzen auf. Weiterhin ist zu sehen, dass die Mobilität und Ladungsträgerdichte nach dem Blitzen bei den Schichten auf dem Eurowhite Substraten höher sind. Durch die Nachbehandlung wer-

	Eurowhite				UTG			
	3 kW		10 kW		3 kW		10 kW	
	as dep	FLA	as-dep	FLA	as dep	FLA	as-dep	FLA
$\rho \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$	1.29	0.63	1.83	0.93	0.89	0.64	0.59	0.53
$R_{sheet} [\Omega]$	12.9	6.3	18.3	9.3	8.9	6.4	5.9	5.3
$\mu [cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}]$	17.28	22.87	15.23	18.6	23.03	#	26.87	#
$n \times 10^{20} [m^{-3}]$	2.94	3.5	#	3.5	4.3	#	4.4	#

#... Werte nicht bestimmbar

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Hall-Messung, Vergleich der Schichten auf beiden Substraten vor und nach der FLA-Nachbehandlung.

den Defekte in der Schicht ausgeheilt, dies führt zu einer besseren Mobilität der freien Ladungsträger. Des Weiteren kommt es durch thermische Aktivierung zu mehr freien Ladungsträgern im Material. Beide auftretenden Effekte sind auch in den optischen Messungen erkennbar; wie in Kapitel 4.2 gezeigt.

Mit den Widerstandsmessungen und der Hall-Messungen konnte der Einfluss des Substrates, der DC-Magnetronspannung und der FLA-Nachbehandlung auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten gezeigt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Masterarbeit wurden gesputterte ZnO:Al-Schichten untersucht. Diese wurden auf UTG-Substraten und Eurowhite Gläsern bei unterschiedlichen Prozessbedingungen hergestellt und durch FLA thermisch nachbehandelt. Es wurde der Einfluss der Variation auf die mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht.

Beim Sputterprozess kommt es während des Schichtwachstums zu Spannungen in der Schicht [41]. Da das Verhältnis Dicke von Substrat zu Dicke der Schicht bei UTG-Substraten größer ist als bei Eurowhite Gläsern, wirkt sich die Schichtspannung stärker auf das Substrat aus. In der Masterarbeit wurde versucht mittels Messung der maximalen Biegung der UTG-Substrate an einem Profilometer die Schichtspannung zu bestimmen. Leider konnte das nicht erfolgreich realisiert werden. Allgemein lässt sich zu der Biegung der UTG-Substrate sagen, dass die Leistung des Sputterprozesses einen deutlichen Einfluss auf die maximale Biegung der beschichteten Substrate hat. Genauere Untersuchungen müssen dazu durchgeführt werden.

Die optischen Eigenschaften wurden für die unbehandelten, mittels FLA nachbehandelten und im Vakuum geheizten Schichten untersucht. Aus den gemessenen Spektren wurden die optischen Konstanten mittels optischer Modellierung bestimmt. Es konnte der Einfluss der Sputterleistung und der FLA-Nachbehandlung auf die optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten gezeigt werden. Die Schichten auf UTG-Substraten besitzen eine größere optische Bandlücke, eine ähnliche Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und eine geringere Transmission im nahen IR als die Schichten auf Eurowhite Glas.

Die elektrischen Eigenschaften der Schichten wurden durch Vier-Punkt-Messungen und Hall-Messungen bestimmt. Auch hier konnte der Einfluss des Sputterprozesses und der Substrate erfolgreich gezeigt werden. Der Schichtwiderstand ist bei den Schichten auf UTG-Substraten geringer als bei den Schichten auf Eurowhite Glas. Sowohl die Ladungsträgerdichte als auch die Mobilität ist bei Schichten auf UTG-Substrat höher.

Aus den Ergebnissen meiner Masterarbeit ergeben sich weitere Fragestellungen, die sich zum einen auf die Wirkung des Sputterprozesses der TCO-Schichtbildung auf

ultra-dünne Gläser und zum anderen auf die Auswirkung der Blitzlampentemperung beziehen. Für weiterreichende Untersuchungen können folgende Fragen formuliert werden:

1. Wirkung des Sputterprozesses bei der TCO-Schichtbildung auf ultra-dünne Gläser:
 - Was für Auswirkungen hat der thermische Einfluss des Plasmas auf das Wachstum der TCO-Schichten?
 - Kommt es beim Sputterprozess zu chemischen Änderungen des Glases und an der Grenzfläche zwischen Glas und TCO-Schicht?
 - Wie wirkt sich das Schichtwachstum auf den Stress in der Schicht und auf das ultra-dünne Glassubstrat aus?
2. Auswirkung der Blitzlampentemperung:
 - Kommt es beim Prozess der Blitzlampentemperung zu chemischen Änderungen an der Grenzfläche zwischen Glas und TCO-Schicht?
 - Welchen Einfluss hat die Blitzlampentemperung auf die Kristallisation der TCO-Schichten?
 - Können Aussagen zum Temperatureintrag bei der Blitzlampentemperung durch Simulationen getroffen werden?

Abkürzungsverzeichnis

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
CVD	Chemical Vapour Deposition
FLA	Flash Lamp Annealing
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
ITO	Indiumzinnoxid
IR	infraroter Wellenlängenbereich
PVD	Physical Vapour Deposition
R2R	Rolle-zu-Rolle-Verfahren
RT	Raumtemperatur
RTP	Rapid Thermal Processing
TCO	Transparente, elektrisch leitfähige Oxide
UTG	Ultra-Thin Glass
VIS	sichtbarer Wellenlängenbereich
WW	Wechselwirkung
Xe	Xenon
ZnO:Al	Aluminium dotiertes Zinkoxid
ZnO	Zinkoxid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Wurtzitstruktur von Zinkoxid	4
2.2	Optische Spektren einer 1000 nm ZnO:Al-Schicht	5
2.3	Änderung der Bandlücke durch Dotierung	6
2.4	Schematische Darstellung des Sputterprozesses	8
2.5	Transmission von verschiedenen flexiblen Substraten	10
2.6	Abhängigkeit der Belastung vom Biegeradius	11
2.7	Durchlässigkeit von Wasserdampf und Sauerstoff von flexiblen Substraten	11
2.8	Oberflächen Rauheit von flexiblen Substraten	12
2.9	Herstellungsverfahren von ultra-dünnem Glas.	13
2.10	Prozess der Blitzlampentemperung	15
2.11	Schematischer Temperaturverlauf beim FLA	15
2.12	Spektrum einer Xe-Lampe und die 1-R-T Kurve von 1000 nm ZnO:Al	16
3.1	Schema der In-Linesputteranlage ILA 750	18
3.2	Beispielmessung der Schichtdicke	19
4.1	Vormessung der UTG-Substrate am XP-200	24
4.2	Biegung der UTG-Substrate	25
4.3	Einfluss der Leistung auf die Transmission	27
4.4	Änderung der Transmission der Schichten auf Eurowhite Glas	29
4.5	Transmission der Schichten auf UTG-Substrat	30
4.6	Transmission von im Vakuum getemperten 10 kW Schichten.	32
4.7	Transmission der thermischen Nachbehandlung	33
4.8	Transmission der 10 kW Schichten auf beiden Substraten	33
4.9	Spektren der Reflexion der Messung und des Modells	34
4.10	Spektren der Transmission der Messung und des Modells	35
4.11	n und k aus dem optischen Modell	36
4.12	Widerstand der 3 kW Schichten auf Eurowhite Glas	38
4.13	Widerstand der 10 kW Schichten auf Eurowhite Glas	38

4.14 Schichtwiderstände vor (schwarz) und nach (rot) der FLA-Nachbehandlung	40
-----------------------------------------------------------------------------	----

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften von UTG-Substraten aus den Datenblättern der Hersteller.	13
3.1	Details zum Anlagenaufbau und zum Sputterprozess.	18
4.1	Vergleich der Spannung der Schichten	25
4.2	Vergleich der Transmissionswerte	28
4.3	Einfluss der Nachbehandlung auf die Absorptionskante	31
4.4	Vergleich der Werte für n und k	36
4.5	Vergleich der Änderung des Schichtwiderstandes	39
4.6	Ergebnisse der Hall-Messung	41

Literaturverzeichnis

- [1] AMBIOS TECHNOLOGY, INC: *Manual, XP-Plus Series of High Performance Stylus Profilometers XP 100/200/300*. 2007
- [2] BENEKING, C. ; RECH, B. ; WIEDER, S. ; KLUTH, O. ; WAGNER, H. ; FRAMMELSBERGER, W. ; GEYER, R. ; LECHNER, P. ; RÜBEL, H. ; SCHADE, H.: Recent developments of silicon thin film solar cells on glass substrates. In: *Thin Solid Films* 351 (1999), August, Nr. 1-2, 241–246. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01793-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01793-3). – DOI 10.1016/S0040-6090(98)01793-3. – ISBN 0040-6090
- [3] BROMBACHER, C.: *Rapid thermal annealing of FePt and FePt / Cu thin films*, Technischen Universität Chemnitz, Dissertation, 2011
- [4] BURSTEIN, E.: Anomalous optical absorption limit in InSb. In: *Physical Review* 93 (1954), S. 632–633. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>. – DOI 10.1103/PhysRev.93.632. – ISBN 0031-899X\n1536-6065
- [5] CHOPRA, K.L. ; MAJOR, S. ; PANDYA, D.K.: Transparent conductors—A status review. In: *Thin Solid Films* 102 (1983), S. 1–46. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(83\)90256-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(83)90256-0). – DOI 10.1016/0040-6090(83)90256-0. – ISBN 0040-6090
- [6] CORNING: *Fact Sheet Corning Willow Glas*. 2014
- [7] CRAWFORD, G. P.: *Flexible flat panel displays*. Wiley, 2005. – ISBN 9780470870488
- [8] CZICHOS, H. ; SAITO, T. ; SMITH, L. ; CZICHOS, Horst (Hrsg.) ; SAITO, Tetsuya (Hrsg.) ; SMITH, Leslie (Hrsg.): *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8>. – ISBN 978-3-540-20785-6

- [9] ELLMER, K.: Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. 34 (2001), S. 3097–3108. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/34/21/301>. – DOI 10.1088/0022-3727/34/21/301. – ISBN 0022-3727
- [10] ELLMER, K. (Hrsg.) ; KLEIN, A. (Hrsg.) ; RECH, B. (Hrsg.): *Springer Series in Materials Science*. Bd. 104: *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-73612-7>. – ISBN 978-3-540-73611-0
- [11] FAHLTEICH, J.: *Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten*, Technischen Universität Chemnitz, Dissertation, 2010
- [12] GAO, K.: *Highly Mismatched GaAs_{1-x}N_x and Ge_{1-x}Sn_x Alloys Prepared by Ion Implantation and Ultrashort Annealing*, Technischen Universität Dresden, Dissertation, 2014
- [13] GARNER, S. ; GLAESEMANN, S. ; LI, X.: Ultra-slim flexible glass for roll-to-roll electronic device fabrication. In: *Applied Physics A* 116 (2014), Mai, Nr. 2, 403–407. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-014-8468-2>. – DOI 10.1007/s00339-014-8468-2. – ISSN 0947-8396
- [14] GARNER, S. ; MERZ, G. ; GLAESEMANN, G. S. ; LIN, J. ; TIAN, L. ; PARK, E. ; LOGUNOV, S. ; LI, X.: *Flexible glass for device substrate and hermetic barrier applications*. 2012
- [15] GEBEL, T. ; REBOHLE, L. ; FENDLER, R. ; HENTSCH, W. ; SKORUPA, W. ; VOELSKOW, M. ; ANWAND, W. ; YANKOV, R. A.: Millisecond Annealing with Flashlamps: Tool and Process Challenges. In: *2006 14th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, IEEE, Oktober 2006. – ISBN 1-4244-0648-X, 47–55
- [16] GINLEY, D. S. ; PERKINS, J. D.: *Handbook of Transparent Conductors*. 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9>. – ISBN 978-1-4419-1637-2
- [17] HÜPKES, J.: *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschicht-*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2005

- [18] JIA, J. ; OKA, N. ; KUSAYANAGI, M. ; NAKATOMI, S. ; SHIGESATO, Y.: Origin of carrier scattering in polycrystalline Al-doped ZnO films. In: *Applied Physics Express* 7 (2014), Oktober, Nr. 10, 105802. <http://dx.doi.org/10.7567/APEX.7.105802>. – DOI 10.7567/APEX.7.105802. – ISSN 1882-0778
- [19] KLUTH, O.: *Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2001
- [20] LIU, Y. ; LI, Y. ; ZENG, H.: ZnO-based transparent conductive thin films: Doping, performance, and processing. In: *Journal of Nanomaterials* 2013 (2013), Nr. Cvd. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/196521>. – DOI 10.1155/2013/196521. – ISSN 16874110
- [21] MCMAHON, R.a. ; SMITH, M.P. ; SEFFEN, K.a. ; VOELSKOW, M. ; ANWAND, W. ; SKORUPA, W.: Flash-lamp annealing of semiconductor materials—Applications and process models. In: *Vacuum* 81 (2007), Juni, Nr. 10, 1301–1305. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.01.033>. – DOI 10.1016/j.vacuum.2007.01.033. – ISSN 0042207X
- [22] MOSS, T. S.: The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 67 (2002), S. 775–782. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>. – DOI 10.1088/0370-1301/67/10/306. – ISSN 0370-1301
- [23] MURATA, T. ; YANASE, T. ; MIWA, S. ; YAMAZAKI, H.: Ultra thin glass roll for flexible AMOLED display. In: *18th International Display Workshops*, 2011. – ISBN 9781622761906, S. 1735–1738
- [24] NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.: *Electronic Glass Materials Technical Reference Guide*. 2014
- [25] NISHI, Y. ; DOERING, R.: *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology, Second Edition*. CRC Press, 2007. – ISBN 9781420017663
- [26] PEDERSEN, T. P. L.: *Mechanical stresses upon phase transitions*, RWTH Aachen, Dissertation, 2003
- [27] PERRENOUD, J. ; KRANZ, L. ; BUECHELER, S. ; PIANEZZI, F. ; TIWARI, A.N.: The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), August, Nr. 21, 7444–7448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.05.033>. – DOI 10.1016/j.tsf.2011.05.033. – ISSN 0040-1951

- [//dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.234](http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.234). – DOI 10.1016/j.tsf.2010.12.234. – ISBN 00406090
- [28] REBOHLE, L. ; WIESENHÜTTER, K. ; SCHUMANN, T. ; SKORUPA, W.: *Blitzlampentemperung für die Industrie*. 2014
- [29] SCHOTT AG: *Datenblatt: Ultra-Thin Glass for Electronics Applications*. 2015
- [30] SCHRODER, D. K.: *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley-IEEE Press, 2006 <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471739065.html>. – ISBN 978-0-471-73906-7
- [31] SERNELIUS, B. E. ; BERGGREN, K.-F. ; JIN, Z.-C. ; HAMBERG, I. ; GRANQVIST, C. G.: Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Juni, Nr. 17, 10244–10248. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10244>. – DOI 10.1103/PhysRevB.37.10244
- [32] SKORUPA, W. ; ANWAND, W. ; PANKNIN, D. ; VOELSKOW, M. ; YANKOV, R. A. ; GEBEL, T.: Advanced thermal processing of semiconductor materials in the millisecond range. In: *Vacuum* Bd. 78, 2005. – ISBN 0042-207X, 673–677
- [33] SKORUPA, W. ; ANWAND, W. ; POSSELT, M. ; PRUCNAL, S. ; REBOHLE, L. ; VOELSKOW, M. ; ZHOU, S. ; MCMAHON, R. a. ; SMITH, M. ; GEBEL, T. ; HENTSCH, W. ; FENDLER, R. ; LUTHGE, T. ; SATTI, A. ; BORSETH, T. M. ; KUZNETSOV, a. Y. ; SVENSSON, B.G.: Millisecond processing beyond chip technology: From electronics to photonics. In: *15th IEEE International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, IEEE, Oktober 2007. – ISBN 978-1-4244-1227-3, 41–49
- [34] SKORUPA, W. ; YANKOV, R.a. ; VOELSKOW, M. ; ANWAND, W. ; PANKNIN, D. ; MCMAHON, R.a. ; SMITH, M. ; GEBEL, T. ; REBOHLE, L. ; FENDLER, R. ; HENTSCH, W.: Advanced Thermal Processing of Semiconductor Materials in the MSEC-Range. In: *2005 13th International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors*, IEEE, 2005. – ISBN 0-7803-9223-X, 53–71
- [35] STADLER, A.: Transparent Conducting Oxides—An Up-To-Date Overview. In: *Materials* 5 (2012), S. 661–683. <http://dx.doi.org/10.3390/ma5040661>. – DOI 10.3390/ma5040661. – ISBN 4366280442111
- [36] TAMAGAKI, H. ; IKARI, Y. ; OHBA, N.: Roll-to-roll sputter deposition on flexible glass substrates. In: *Surface and Coatings Technology* 241 (2014),

- Februar, 138–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.056>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2013.10.056. – ISSN 02578972
- [37] TEIXEIRA, R. C. ; DE MUNCK, K. ; DE MOOR, P. ; BAERT, K. ; SWINNEN, B. ; VAN HOOF, C. ; KNÜTTEL, A.: Stress analysis on ultra thin ground wafers. In: *Journal of Integrated Circuits and Systems* 3 (2008), S. 83–89. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2766880>. – DOI 10.1149/1.2766880. – ISBN 9781566775656
- [38] W., Yun ; C., Shaoyin ; W., Xiaoru ; SHEN, M.: Millisecond annealing for advanced device fabrications. In: *Ion Implantation Technology (IIT), 2014 20th International Conference on*, 2014, S. 1–6
- [39] WÄTJE, K. F.: *Piezoelektrische Zinkoxidschichten für Biochipanwendungen*, Universität Augsburg, Dissertation, 2009
- [40] WELLER, S. ; JUNGHÄHNEL, M.: Improvement of the electrical and optical properties of ITO thin films on ultra-thin glass by flash lamp annealing. In: *10th ICCG Conference and Exhibition*, 2014
- [41] WINDISCHMANN, H.: Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1992), Januar, Nr. 6, 547–596. <http://dx.doi.org/10.1080/10408439208244586>. – DOI 10.1080/10408439208244586. – ISSN 1040–8436

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von März 2015 bis September 2015 am Fraunhofer Institut für Organische Elektronik, Elektronenstrahl- und Plasmatechnik Dresden (FEP) in Kooperation mit der Technischen Universität Ilmenau.

Ich bedanke mich vor allem bei Frau Professor Dr. Edda Rädlein für die Betreuung der Arbeit von Seiten des Fachgebietes Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe der TU Ilmenau. Weiterhin danke ich Frau Dr. Manuela Junghähnel für die Betreuung am FEP während der Durchführung dieser Arbeit.

Ein großer Dank geht an die Kollegen der Abteilung „Beschichtung Flachsubstrate“ für die freundliche Aufnahme am FEP und die vielen interessanten und hilfreichen Diskussionen.

Ich möchte mich weiterhin bei Dr. Wolfgang Skorupa und Thomas Schumann für die Zusammenarbeit mit dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf bedanken. Sowie bei Dr. Thoralf Gebel für die unterstützenden Arbeiten, welche bei DTF Technology durchgeführt wurden.

Mein weiterer Dank gilt allen, die mich auf meinem Weg durch das Studium in Jena und Ilmenau und durch die Masterarbeit in Dresden begleitet haben. Ohne sie wäre das Studium nicht so erfolgreich und interessant verlaufen.

Selbstständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit habe ich selbstständig ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer oder anderer Prüfungen noch nicht vorgelegt worden.

Ilmenau, 21. September 2015

Jasper Westphalen